

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo y mejora de materiales adsorbentes para capturar
CO₂ con producción de H₂ en procesos de gasificación**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Yarima Torreiro Villarino

Directores

**Marta Baroño Buján
Juan Carlos García Rodríguez**

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DESARROLLO Y MEJORA DE MATERIALES ADSORBENTES PARA
CAPTURAR CO₂ CON PRODUCCIÓN DE H₂ EN PROCESOS DE
GASIFICACIÓN**

TESIS DOCTORAL

Yarima Torreiro Villarino





UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA, INDUSTRIA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

***Desarrollo y mejora de materiales
adsorbentes para capturar CO₂ con
producción de H₂ en procesos de gasificación***

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química

Memoria presentada para optar al título de doctor presentada por:

Yarima Torreiro Villarino

Directores: Dra. Marta Maroño Buján (CIEMAT), Dr. Juan García Rodríguez (UCM)

Madrid, 2017



Marta Maroño Buján, Investigadora Titular de OPIS de la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas (CIEMAT) y **Juan García Rodríguez**, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado **“DESARROLLO Y MEJORA DE MATERIALES ADSORBENTES PARA CAPTURAR CO₂ CON PRODUCCIÓN DE H₂ EN PROCESOS DE GASIFICACIÓN”** ha sido realizado bajo su dirección en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT y constituye la memoria que presenta Yarima Torreiro Villarino para optar al Grado de Doctora.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente en Madrid a 15 de marzo de 2017.

Marta Maroño Buján

Juan Rodríguez



En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) por permitirme emplear los medios experimentales necesarios para realizar esta tesis. Ésta se ha desarrollado en la División de Combustión y Gasificación del Departamento de Energía de dicho centro, concretamente en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos. Es por ello que me gustaría agradecer tanto al jefe de unidad, José María Sánchez Hervás como al director de división, Juan Otero Becerra, el poner a mi disposición las instalaciones allí presentes.

Por otro lado, también quiero agradecer a los Fondos de Investigación del Carbón y del Acero, al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Ministerio de Economía y Competitividad el subvencionar los proyectos involucrados en este trabajo y, a este último, el haber financiado mis contratos de trabajo durante este tiempo.

No obstante, la realización de esta tesis no hubiera sido posible sin todas aquellas personas que me han ayudado tanto en el trabajo como fuera de él, es por ello que me gustaría expresarles mi agradecimiento.

En primer lugar quiero reconocer y agradecer el esfuerzo de mis directores de tesis, la Dra. Marta Marañón Buján y el Dr. Juan García Rodríguez. Gracias a ambos por vuestra orientación y por haber estado siempre pendientes de mi trabajo, ayudándome y apoyándome en cada momento. Gracias Marta por haber confiado en mí desde el principio. Por ser mi guía, por tu paciencia y por haber luchado para que al final este proyecto se haga realidad. Gracias Juan por haber estado siempre que te he necesitado.

A mis compañeros Juan, Alberto, Esperanza, Manolo, María Luisa, Goyo, Julio, Nams, Mari, Mikel, Teresa y Paloma gracias por brindarme vuestra ayuda y apoyo en todo momento. A Chema, gracias por enseñarme cómo trabajar y por estar siempre ahí. Por confiar en mí y, gracias a eso, hacerme evolucionar. Sin tus consejos esta tesis nunca hubiera salido adelante. A todos ellos junto con los demás (Olga, Iñigo, Miguel, Giovanni) gracias por los buenos ratos pasados a la hora del café y en definitiva por hacer del trabajo un lugar mucho más agradable. Gracias también a Javier allá donde estés. Y cómo no a mi Domingo.....gracias por siempre saber arrancarme una sonrisa (a mí y a todos) y gracias por todos nuestros buenos momentos. A Lucía, que aun no estando en la unidad siempre me has mostrado tu ayuda y tu apoyo. A los chicos de la planta: Andrés, Juan Carlos, Antonio y Óscar. Gracias por vuestra ayuda incondicional para lo que sea que os pida y por hacerme pasar tan buenos ratos. A Pedro, gracias por los buenos momentos vividos. Que son muchos. Gracias por hacerme el día a día mucho más agradable. Gracias por ser tan bueno, atento y paciente conmigo. Sé que muchas veces no es fácil. Por eso mismo también gracias a ti Marcos. Por eso y por venir a darme un abrazo cuando lo necesitaba. Gracias por saber entenderme y gracias por enseñarme que se pueden hacer amigos en el lugar de trabajo. Y gracias a ti Isa. Qué puedo decir. Gracias por el día a día, gracias por animarme, por entenderme, por ayudarme siempre de un modo incondicional. Gracias por ser como eres. Tu apoyo en esta época ha sido fundamental para mí.

A mis amigas, gracias por hacerme desconectar totalmente, por vuestro cariño y por vuestros ánimos.

Por último pero sobre todo gracias a mi familia. Gracias Yaici por tu ayuda y por tus ánimos. Por esforzarte de esa manera cada vez que te pido algo.....No tengo palabras, de verdad. Gracias a ti mamá por estar siempre a mi lado de un modo incondicional y por, gracias a tu esfuerzo y fortaleza, haber hecho posible que llegara hasta aquí. Por animarme siempre. Si soy algo es sólo gracias a ti. Gracias a las dos por estar siempre ahí y por haberme soportado, no ya toda mi vida sino especialmente en esta época. No hay palabras que puedan expresar todo mi agradecimiento hacia vosotras. Os quiero.



“Podrán cortar todas las flores, pero no podrán detener la primavera”

Pablo Neruda

A mi madre y a mi hermana



ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
ABSTRACT	15
RESUMEN.....	21
INTRODUCCIÓN	27
1. SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL. GASES CAUSANTES DEL EFECTO INVERNADERO. EL CAMBIO CLIMÁTICO.....	29
2. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂ (CAC).	32
2.1 Captura de CO ₂	33
2.1.1 Captura de CO ₂ en postcombustión	34
2.1.2 Captura de CO ₂ en oxidcombustión	35
2.1.3 Captura de CO ₂ en precombustión	35
2.2 Estado del arte de la captura de CO ₂ en precombustión.....	40
2.3 Costes tecnologías CAC	43
3. MATERIALES ADSORBENTES DE CO ₂	44
3.1 Materiales adsorbentes de CO ₂ de baja temperatura y alta temperatura.....	46
3.1.1 Materiales adsorbentes de baja temperatura (<200°C).....	46
3.1.1.1 Materiales carbonosos	46
3.1.1.2 Zeolitas.....	47
3.1.1.3 Materiales híbridos metal-orgánicos (MOFs)	48
3.1.1.4 Adsorbentes basados en carbonatos de metales alcalinos.....	49
3.1.1.5 Adsorbentes sólidos basados en aminas	50
3.1.1.6 Adsorbentes de sílica.....	51
3.1.2 Materiales adsorbentes de alta temperatura (>400°C)	51
3.1.2.1 Materiales adsorbentes basados en óxidos metálicos.....	51
3.1.2.2 Materiales adsorbentes basados en cerámicas alcalinas.....	52
3.2 Materiales adsorbentes de CO ₂ a temperaturas intermedias (200°C-400°C).....	54
3.2.1 Principales características	54
3.2.1.1 Materiales adsorbentes basados en óxido de magnesio (MgO). Dolomitas.	54
3.2.1.2 Alúmina	56
3.2.1.3 Hidrotalcitas.....	56
3.2.2 Modificación de las propiedades básicas	60
3.2.2.1 Tratamiento térmico.....	60
3.2.2.2 Influencia de la composición química	65
3.2.2.3 Métodos de síntesis.....	67
3.2.3 Métodos empleados para mejorar la capacidad de captura de CO ₂	70
3.2.3.1 Impregnación con agentes promotores.....	70
3.2.3.2 Modificación de la composición	76
3.2.3.3 Empleo de materiales soporte.....	81

3.3	Materiales adsorbentes de CO ₂ y sistemas en procesos SEWGS.....	86
3.3.1	Materiales adsorbentes de CO ₂ de baja temperatura y alta temperatura	86
3.3.2	Materiales adsorbentes de CO ₂ a temperaturas intermedias.....	87
3.3.3	Sistemas híbridos adsorbente-catalizador y materiales bifuncionales adsorbente-catalizador	89
4.	HIDROTALCITAS Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS COMO ADSORBENTES DE CO₂ EN PROCESOS SEWGS.	92
4.1	Selectividad, resistencia mecánica y coste	92
4.2	Efecto del agua.....	93
4.3	Cinética y mecanismo de adsorción.....	94
4.4	Regeneración	97
4.5	Comportamiento en ensayos cíclicos. Resistencia térmica.....	98
4.6	Influencia de la presencia de impurezas	99
4.7	Compatibilidad.....	99
	OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	101
	ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	107
	DISCUSIÓN INTEGRADORA	111
	CONCLUSIONES	147
	TRABAJO FUTURO	155
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
	ANEXO I	175
	PUBLICACIÓN I: MARTA MAROÑO, YARIMA TORREIRO, LUCÍA MONTENEGRO, JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ. LAB-SCALE TESTS OF DIFFERENT MATERIALS FOR THE SELECTION OF SUITABLE SORBENTS FOR CO ₂ CAPTURE WITH H ₂ PRODUCTION IN IGCC PROCESSES. FUEL (2014), 116: 861-870.	177
	PUBLICACIÓN II: MARTA MAROÑO, YARIMA TORREIRO, LUIS GUTIÉRREZ. INFLUENCE OF STEAM PARTIAL PRESSURES IN THE CO ₂ CAPTURE CAPACITY OF K-DOPED HYDROTALCITE-BASED SORBENTS FOR THEIR APPLICATION TO SEWGS PROCESSES. INTERNATIONAL JOURNAL OF GREENHOUSE GAS CONTROL (2013), 14:183-192.	189
	PUBLICACIÓN III: MARTA MAROÑO, YARIMA TORREIRO, DOMINGO CILLERO, JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ. EXPERIMENTAL STUDIES OF CO ₂ CAPTURE BY A HYBRID CATALYST/ADSORBENT SYSTEM APPLICABLE TO IGCC PROCESSES. APPLIED THERMAL ENGINEERING (2015), 74:28-35.	201
	PUBLICACIÓN IV: YARIMA TORREIRO, MARTA MAROÑO, JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ. STUDY OF SOUR WATER GAS SHIFT USING HYDROTALCITE BASED SORBENTS. FUEL (2017), 187: 58-67.	211
	ANEXO II: ESTUDIOS DE MEJORA DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS MEDIANTE LA IMPREGNACIÓN CON AGENTES PROMOTORES	223
	ANEXO III: ENSAYOS DE CAPTURA Y DE REACCIÓN WATER GAS SHIFT MEJORADA POR ADSORCIÓN CON EL SISTEMA HÍBRIDO ADSORBENTE-CATALIZADOR FE-CR EN PLANTA PILOTO	227

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Emisiones anuales de los principales gases causantes del efecto invernadero antropogénicos en el sector energético desde 1985 hasta 2014.	30
Figura 2. Evolución de las emisiones de gases causantes del efecto invernadero en España tomando como referencia el año 1990.	31
Figura 3. Esquema de las tecnologías de captura de CO ₂ existentes en la actualidad.	34
Figura 4. Estructura de un hidróxido doble laminar con fórmula general $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$: a) red tipo brucita, b) red tipo hidrotalcita y c) esquema de red de la hidrotalcita.	57
Figura 5. Estructura tridimensional de una hidrotalcita.	58
Figura 6. Espectro de difracción de rayos X de una hidrotalcita patrón. Se indican los planos que corresponden a cada pico del difractograma.	59
Figura 7. TG/DTA para una hidrotalcita del tipo Mg-Al-CO ₃	63
Figura 8. Evolución de la estructura de una hidrotalcita Mg-Al-CO ₃ en función de la temperatura.	64
Figura 9. Tipos de isothermas de adsorción existentes, según la clasificación IUPAC.	97

ANEXO II

Figura 10. Incremento de masa en presencia de CO ₂ (15% CO ₂ /N ₂) de la dolomita ES sin impregnar e impregnada con un 17% y un 20% en peso de K ₂ CO ₃ y de la hidrotalcita K-MG30 (impregnada con un 17% en peso de K ₂ CO ₃) calcinadas a 600°C.	225
Figura 11. Incremento en masa debido a la captura de CO ₂ (15% CO ₂ /N ₂) de las muestras de hidrotalcita MG61 y K-MG61 calcinadas a 600°C impregnadas con un 5-15-25% en peso de lantano.	225

ANEXO III

Figura 12. Resultados de los ensayos de SEWGS en planta piloto empleando el sistema híbrido adsorbente-catalizador. Condiciones de los ensayos: T=300°C-400°C, P=15 bar, 50% v/v vapor, gas de alimentación 10% CO/N ₂ , V _{ads} /V _{cat} =10.	229
---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Estado del arte de los principales proyectos existentes relacionados con la captura del CO ₂ en precombustión.	41
Tabla 2. Características de los distintos tipos de adsorción.	44
Tabla 3. Capacidades de captura de CO ₂ de varias HTC's y X-HTC's presentes en la bibliografía.	75
Tabla 4. Capacidades de captura de CO ₂ de hidrotalcitas cuya composición ha sido modificada.	79
Tabla 5. Capacidades de captura de CO ₂ de hidrotalcitas situadas en diversos materiales soporte.	82
Tabla 6. Capacidades de captura promedio generales para los principales tipos de materiales adsorbentes existentes para temperatura baja (<200°C), alta (>400°C) e intermedia (200°C-400°C).	85

ANEXO III

Tabla 7. Valores de capacidad de captura de CO ₂ obtenidos en condiciones de reacción WGS dulce con el material K-MG61 calcinado a 600°C empleado en el sistema híbrido.	230
Tabla 8. Valores de capacidad de captura de CO ₂ del adsorbente seleccionado. Condiciones del ensayo: T=300°C, P=15 bar, 35% v/v vapor, gas de alimentación 4% CO ₂ /N ₂ ...	231

The image features a vertical blue band on the left side, composed of several overlapping, slightly curved rectangular segments in varying shades of blue. The background is white, with a faint, light blue geometric pattern of overlapping squares and rectangles visible on the left. In the bottom right corner, there is a triangular area filled with a halftone dot pattern, where the dots are arranged in a grid that tapers towards the corner.

ABSTRACT



Title: Development and improvement of sorbents for CO₂ capture with H₂ production in gasification processes.

This doctoral thesis is framed in the investigation research line of “Precombustion CO₂ capture technologies” conducted in the Unit of Energy Valorization of Fuels and Wastes of the Energy Department at the Research Centre for Energy, Environment and Technology (CIEMAT).

1. Introduction

Some of the most promising technologies for CO₂ capture with H₂ production in gasification processes (as alternative to liquid amines and pressure swing adsorption (PSA)) include the use of regenerable sorbents in the so-called sorption enhanced water gas shift (SEWGS) reaction process [1].

Industrial water gas shift (WGS) processes require the use of two reactors connected in serie: one at high temperature (350°C-500°C) and another one at low temperature (150°C-250°C) to reach a final adequate composition of CO (<3%). SEWGS processes constitute an alternative to this method. During the SEWGS approach the CO₂ is removed from the reaction media as soon as it is produced. This removal of CO₂ causes a displacement of the WGS equilibrium to the products side, following the “Le Chatelier” principle and, in this way, the simultaneous occurrence of two processes in one single reactor at temperatures between 300°C-500°C takes place, avoiding the need of a second reactor. Suitable materials for this process require high CO₂ capture capacity and selectivity towards CO₂ at that temperature range [2].

2. Aim of this work and main research tasks developed

The main objective of this research is the study of different families of sorbents and their improvement through the proposal and further study of different types of systems: sorbent alone, hybrid sorbent–catalyst system and bifunctional sorbent-catalyst material. These systems are being investigated for their application to CO₂ capture with H₂ production in SEWGS processes. In order to do so, the work programme was divided in the activities presented below:

Research on sorbent selection and its suitability for SEWGS processes.

On the basis of the findings drawn from an extensive literature review, three groups of materials were preselected for reversible CO₂ capture in the temperature interval studied (300°C-500°C). Based on the performance of a previous thermogravimetric analysis with CO₂/N₂ binary gas mixtures, two types of materials were chosen: dolomites (ES and IT dolomites) and hydrotalcites (K-MG30, K-MG61, K-MG70).

After an initial characterization based on the determination of chemical structure, textural properties and thermal behavior of the selected materials, the optimal calcination temperatures for CO₂ capture were determined. This was followed by an evaluation of the CO₂ capture capacity for each sorbent individually at atmospheric pressure in thermobalance under dry gas conditions (feed gas: 5% CO₂/N₂) and using low water contents (15% CO₂/N₂, 1.7% v/v of steam).

Isotherm CO₂ capture tests at lab-scale for the selected material.

In order to select the optimal operating conditions for the systems to be employed in this research for CO₂ capture in SEWGS processes, the effect of the following parameters in CO₂ capture capacity and the functioning of the selected material was studied: pressure (0-15 bar), steam content (0-35% v/v), regeneration method, spatial velocity (400-1000 h⁻¹) and the composition of feed gas. Additionally, the influence of Mg/Al, Mg/K and Al/K ratios in the majority CO₂ capture mechanisms was determined in hydrotalcite-type materials employed. The tests were performed at 300°C using 4% CO₂/N₂ as feed gas.

Research on selected sorbent at lab-scale SEWGS/WGS tests. Influence of temperature and the presence of H₂S in its capture capacity and catalytic activity.

In order to optimize the performance of the material in SEWGS/WGS processes the influence of temperature and the presence of H₂S on its capture capacity and its catalytic activity was studied.

To determine the influence of temperature different tests were performed. The conditions used were as follows: T=250°C, T=300°C, T= 350°C and T=400°C, P=15 bar, 50% v/v of steam and 5% CO/N₂ as feed gas. In order to select the optimal working temperature of the selected sorbent for SEWGS/WGS processes the behavior of the material in sorption-desorption cycles at temperatures with the highest commitment between CO₂ capture capacity and catalytic activity (T=300°C and T= 350°C) was analyzed.

The influence of the presence of H_2S on CO_2 capture capacity and catalytic activity of the sorbent was also assessed. In order to do so, cyclic capture tests ($T=300^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 35% v/v of steam, feed gas 4% CO_2/N_2 and 430 ppm H_2S) and cyclic SEWGS/WGS tests ($T=350^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 35% v/v of steam, feed gas 5% CO/N_2 and 400 ppm H_2S) were developed.

Research on proposed hybrid systems (hybrid sorbent–catalyst system and bifunctional sorbent-catalyst material) in SEWGS/WGS processes.

The behavior of the selected material at studied temperatures and in the presence of H_2S induced the study of the performance of two novel systems applicable to SEWGS/WGS processes: a hybrid system (under sweet gas conditions) and a bifunctional material (under sour gas conditions). Results obtained were compared with that presented by the adsorbent alone.

The first system developed was a hybrid sorbent–catalyst system. A high temperature Fe-Cr catalyst was used along with the adsorbent material. Firstly, in order to obtain a simultaneous breakthrough of CO and CO_2 by maximizing the capture capacity of the sorbent the minimal amount of catalyst needed for the hybrid system was determined. Tests were conducted at $T=300^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 50% v/v of steam and 5% CO_2/N_2 as feed gas. The experiments were carried out at $T=300^\circ\text{C}$ as previous studies indicated that behavior of the sorbent at that temperature could be improved.

Then the performance of the hybrid system during consecutive sorption-desorption cycles under the conditions previously stated was also studied. In order to corroborate the advantages of using a hybrid system under these conditions, its functioning was compared to the sorbent alone system under the same conditions. Finally, the behavior of both systems that presented a better performance under sweet gas conditions during cyclic SEWGS tests was compared: hybrid system at $T=300^\circ\text{C}$ and sorbent alone at $T=350^\circ\text{C}$.

The second system developed was a bifunctional sorbent-catalyst material. The preparation of this material (carried out within the frame of a research project by one of the partners of the consortium) was performed by the impregnation of the selected sorbent with the active phase of a cobalt/molybdenum catalyst. The performance of this material was analyzed in both cyclic CO_2 capture tests and cyclic SEWGS/WGS tests under the same conditions as used with the sorbent alone. This analysis was conducted in order to compare the performance of both and to determine the viability of using the new material developed in SEWGS processes under sour conditions.

3. Conclusions

- ✓ Results pointed at sorbent K-MG61 calcined at 600°C as the most suitable to be used in tasks developed on this research.
- ✓ The optimum relative volumen of adsorbent and catalyst in the hybrid system depends on the temperature of the process.
- ✓ The use of the hybrid system at T=300°C ($V_{ads}/V_{cat}=10$) improves the performance showed by the sorbent alone at the same conditions. It allows increasing the efficiency of the process in terms of CO final conversion during both SEWGS/WGS process and, by hence, taking a higher advantage of the capture capacity of the sorbent.
- ✓ Under sweet conditions, both the hybrid system at T=300°C and the sorbent alone at T=350°C show a good performance in SEWGS/WGS processes. However the employment of the hybrid system requires further optimization studies to guarantee the simultaneous breakthrough of CO and CO₂ during all the sorption cycles developed.
- ✓ The selected sorbent shows to be appropriated to be used in SEWGS/WGS processes using values of H₂S in the feed gas up to 430 ppm. However the loss in its catalytic activity during WGS processes caused the study of a bifunctional adsorbent-catalyst material.
- ✓ Results obtained with this material confirm it as an interesting option to be used during sour SEWGS processes. Nevertheless some challenges related with the sulphidation procedure followed and the amount of water used during the test must be done before its implementation.

References

1. van Selow, E.R., et al., *Improved sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 1090-1095.
2. Yong, Z. and A.E Rodrigues, *Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**(14): p. 1865-1876.



RESUMEN



Título: Desarrollo y mejora de materiales adsorbentes para capturar CO₂ con producción de H₂ en procesos de gasificación.

El desarrollo de la presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de la línea de investigación de “Tecnologías de captura de CO₂ en precombustión” desarrollada en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del Departamento de Energía del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

1. Introducción

Una de las tecnologías más prometedoras para la captura de CO₂ con producción de H₂ en procesos de gasificación (como alternativa al empleo de absorción química con aminas o adsorción con cambio de presión, PSA) es el empleo de adsorbentes regenerables en lo que se conoce como reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS) [1].

En estos procesos, el gas procedente del gasificador y formado fundamentalmente por H₂, CO₂ y CO se somete a un proceso de enriquecimiento en H₂ mediante la reacción water gas shift (WGS). Tradicionalmente, esta reacción se lleva a cabo en dos etapas, una a temperatura elevada (350°C-500°C) seguida de otra etapa a baja temperatura (150°C-250°C) para alcanzar una composición final de CO adecuada (<3%). Pues bien, una alternativa a este proceso la constituye el proceso SEWGS, donde el CO₂ se retira del medio a medida que se produce, provocando así un desplazamiento de la reacción WGS hacia conversiones mayores de CO a temperaturas de entre 300°C-500°C ya que se desplaza el equilibrio de la reacción al estar retirando de forma continua uno de los productos (principio de Le Chatelier) y se elimina la necesidad del empleo de un segundo reactor. Interesa por tanto disponer de materiales sólidos regenerables que puedan capturar CO₂ en dicho intervalo de temperaturas de un modo eficiente y selectivo [2].

2. Objetivo y principales tareas de investigación realizadas

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivo el desarrollo de materiales adsorbentes y su mejora mediante la propuesta y estudio de diferentes tipos de sistemas (adsorbente solo, sistema híbrido adsorbente-catalizador y material bifuncional adsorbente-catalizador) para su aplicación a la captura de CO₂ con producción de H₂ en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS). Para ello, el plan de trabajo se dividió en las siguientes fases:

Estudios de selección del material adsorbente más adecuado para su uso en procesos SEWGS.

A partir de los resultados de una exhaustiva revisión bibliográfica se preseleccionaron tres familias de materiales para llevar a cabo la captura de CO₂ reversiblemente en el intervalo de temperaturas de interés (300°C-500°C). Tras llevarse a cabo una serie de estudios termogravimétricos previos con mezclas binarias CO₂/N₂, se preseleccionaron dos tipos de materiales: dolomitas (dolomita ES y dolomita IT) e hidrotalcitas (K-MG30, K-MG61, K-MG70).

Tras un proceso de caracterización inicial en base al cual se preseleccionaron las temperaturas de calcinación óptimas para la captura, se evaluó la capacidad de captura de CO₂ de cada uno de ellos en condiciones de gas seco (gas de alimentación 15% CO₂/N₂) y con contenidos bajos de agua (15% CO₂/N₂, 1,7% v/v de H₂O) a presión atmosférica en termobalanza.

Estudios isotermos de captura de CO₂ a escala de laboratorio para el material seleccionado.

Con objeto de seleccionar las condiciones óptimas de operación para los diversos sistemas que serán empleados a lo largo de este trabajo de investigación para la captura en procesos SEWGS, se estudió el efecto en la capacidad de captura de CO₂ y funcionamiento del material seleccionado de los siguientes parámetros: presión (0-15 bar), contenido de vapor de agua (0-35% v/v), método de regeneración, velocidad espacial (400-1000 h⁻¹) y composición del gas de alimentación. Asimismo se determinó la influencia de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K en los mecanismos mayoritarios de captura de CO₂ en los materiales tipo hidrotalcita empleados. Todos estos ensayos se realizaron a T=300°C y empleando un gas de alimentación 4% CO₂/N₂.

Estudios del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS a escala laboratorio. Influencia de la temperatura y presencia de H₂S en su capacidad de captura y actividad catalítica.

Se estudió la influencia de la temperatura y de la presencia de H₂S en la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente seleccionado para optimizar su funcionamiento en procesos SEWGS/WGS.

Para estudiar la influencia de la temperatura se realizaron ensayos a T=250°C, T=300°C, T=350°C y T=400°C, P=15 bar, 50% v/v de vapor de agua y empleando un gas de

alimentación con un 5% CO/N₂. Para seleccionar la temperatura de trabajo óptima del material adsorbente en procesos SEWGS/WGS se analizó el comportamiento del mismo en ciclos de adsorción-reacción/desorción a T=300°C y T=350°C, temperaturas seleccionadas por ser aquellas donde tras un ciclo de adsorción se alcanzaba un mayor compromiso entre los parámetros estudiados (actividad catalítica y capacidad de captura).

A continuación se evaluó el efecto que la presencia de H₂S provoca en la capacidad de captura del material adsorbente tanto en ensayos cíclicos de captura (T=300°C, P=15 bar, 35% v/v de vapor, gas de alimentación 4% CO₂/N₂ y 430 ppm H₂S) como en ensayos cíclicos SEWGS/WGS (T=350°C, P=15 bar, 35% v/v de vapor, gas de alimentación 5% CO/N₂ y 400 ppm H₂S) y la influencia de la presencia del mismo en su actividad catalítica durante estos últimos.

Estudio de los sistemas propuestos (sistema híbrido adsorbente-catalizador, material bifuncional adsorbente-catalizador) en procesos SEWGS/WGS.

El comportamiento del adsorbente con la temperatura y en presencia de H₂S motivó el estudio del funcionamiento de dos sistemas en procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas dulce (sistema híbrido) y ácido (material bifuncional) con el fin de compararlo con el presentado por el adsorbente solo.

El primer sistema investigado fue el sistema híbrido adsorbente-catalizador. Para ello junto con el adsorbente seleccionado se empleó un catalizador Fe-Cr de alta temperatura. En primer lugar se determinó la cantidad mínima de catalizador necesaria en el sistema híbrido para obtener una ruptura simultánea de CO y CO₂ maximizando la captura en aquellas condiciones en las que tras estudiar la influencia de la temperatura en la actividad catalítica y capacidad de captura del adsorbente se observó se podía optimizar el funcionamiento del mismo (T=300°C, P=15 bar, 50% v/v de vapor y con un gas de alimentación 5% CO/N₂). A continuación se evaluó el comportamiento del sistema híbrido en ensayos cíclicos empleando las condiciones previamente seleccionadas. Para corroborar las ventajas del empleo del sistema híbrido se comparó su funcionamiento con el sistema constituido por el adsorbente solo en las mismas condiciones. Finalmente se comparó el comportamiento en ensayos cíclicos en procesos SEWGS de los sistemas estudiados que presentaron un mejor funcionamiento en condiciones de gas dulce: sistema híbrido a T=300°C y material adsorbente solo a T=350°C.

El segundo de los sistemas investigados fue el material bifuncional adsorbente-catalizador. Dicho material, desarrollado dentro de un proyecto de investigación por uno de los socios del consorcio, se preparó por medio de la impregnación del material adsorbente

empleado con la fase activa de un catalizador de cobalto/molibdeno. Se evaluó el comportamiento de dicho material tanto en ensayos cíclicos de captura de CO₂ como en ensayos cíclicos SEWGS/WGS en las mismas condiciones que las empleadas con el adsorbente solo con el fin de comparar el funcionamiento de ambos y determinar la viabilidad del uso del nuevo material desarrollado en procesos SEWGS/WGS en condiciones ácidas.

3. Conclusiones

- ✓ Se selecciona el material adsorbente K-MG61 calcinado a 600°C como el más adecuado para los estudios llevados a cabo en este trabajo de investigación.
- ✓ La relación volumétrica adsorbente-catalizador en el sistema híbrido depende de la temperatura elegida para el proceso.
- ✓ El empleo de dicho sistema a T=300°C ($V_{ads}/V_{cat}=10$) mejora la eficiencia del proceso ya que permite incrementar la conversión final de CO y retrasar su ruptura respecto al sistema constituido por el adsorbente solo en las mismas condiciones permitiendo así un aprovechamiento superior de la capacidad de adsorción del material adsorbente.
- ✓ En condiciones de gas dulce, tanto el sistema híbrido a T=300°C como el material adsorbente solo a T=350°C presentan un buen funcionamiento en procesos SEWGS/WGS. No obstante el uso del sistema híbrido requiere todavía estudios de optimización adicionales para garantizar la ruptura simultánea de CO y CO₂ durante los ciclos consecutivos de adsorción-reacción.
- ✓ En condiciones de gas ácido, el adsorbente seleccionado muestra ser idóneo para su empleo en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción con contenidos de H₂S en el gas de alimentación de hasta 430 ppm. No obstante la pérdida de actividad catalítica del mismo ante tales condiciones motivó el estudio de un material bifuncional adsorbente-catalizador.
- ✓ Los resultados obtenidos con dicho material confirman la viabilidad de su empleo en procesos SEWGS/WGS. No obstante, antes de confirmar las ventajas del material propuesto es necesario optimizar tanto el procedimiento de sulfidación como la cantidad de agua empleada durante los ensayos llevados a cabo con el mismo.

Bibliografía

1. van Selow, E.R., et al., *Improved sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 1090-1095.
2. Yong, Z. and A.E Rodrigues, *Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**(14): p. 1865-1876.



INTRODUCCIÓN

1. SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL. GASES CAUSANTES DEL EFECTO INVERNADERO. EL CAMBIO CLIMÁTICO.

La vida en la Tierra depende de la energía que recibe del Sol. Cerca de la mitad de la luz que llega a la atmósfera terrestre pasa a través del aire y las nubes para llegar a la superficie donde se absorbe y luego es irradiada nuevamente en forma de calor (ondas infrarrojas). De este calor el 90% es absorbido por los gases de efecto invernadero y devuelto hacia la superficie que de este modo se calienta hasta una temperatura promedio de 15°C perfecta para la vida. Este efecto es lo que se conoce como efecto invernadero [1].

Los principales gases de efecto invernadero son: vapor de agua, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) y los clorofluorocarbonos (CFCs).

En el último siglo la concentración de los gases invernadero en la atmósfera ha ido creciendo constantemente debido a la actividad humana. A comienzos de siglo por la quema de grandes masas de vegetación para ampliar las tierras de cultivo y, en los últimos decenios, por el uso masivo de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural, para obtener energía y por los procesos industriales [2].

El exceso de gases que provocan el efecto invernadero provoca que la atmósfera no libere el calor acumulado en la superficie terrestre por la acción del sol pudiendo provocar que la temperatura media terrestre aumente y, si esta situación se mantiene en el tiempo, se produce lo que denominamos calentamiento global y cambio climático de modo que se modifican las condiciones de vida habituales y se ponen en riesgo ecosistemas y especies [3].

De hecho, cada una de las últimas tres décadas ha sido más calurosa en la superficie de la tierra que en cualquier otra época desde el año 1850. El período comprendido entre 1983 y 2012 ha sido el período más cálido de los últimos 1400 años en el hemisferio norte. La temperatura media de la superficie del planeta se ha incrementado en 0,85°C (considerando la media entre el incremento de la temperatura de la tierra y los océanos) durante 1880 y 2012.

La Figura 1 muestra las emisiones anuales de los principales gases causantes del efecto invernadero antropogénicos, esto es, producidos por actividades humanas, desde 1985 hasta 2014 dentro del sector energético. En dicha figura aparece reflejado el incremento en los últimos años de los siguientes gases: óxido de nitrógeno (N₂O), metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂).

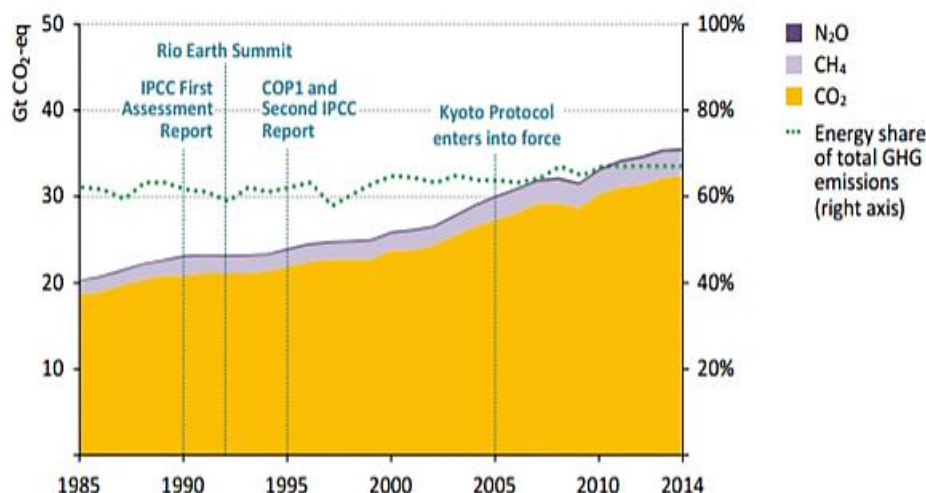


Figura 1. Emisiones anuales de los principales gases causantes del efecto invernadero antropogénicos en el sector energético desde 1985 hasta 2014.

Tal y como se observa en dicha figura las emisiones se han incrementado considerablemente del año 1985 al 2000 y especialmente del año 2000 al 2014 alcanzando prácticamente las 34 GtCO₂ emitidas al año. El hecho de que el volumen total de las emisiones de CO₂ (principal gas causante del efecto invernadero después del vapor de agua, y el más importante de los relacionados con actividades humanas) dentro del sector energético en los últimos 27 años alcancen las totales obtenidas en los años anteriores es un indicativo de que el problema está fundamentalmente desencadenado por este sector. El uso de combustibles fósiles cubre más de un 80% de la demanda energética actual y más del 90% de las emisiones de CO₂ son causadas por este sector [4].

De hecho, la concentración de CO₂ atmosférico ha aumentado considerablemente en los últimos 250 años: de 280 ppm en 1750 a 353 ppm en 1990, y sigue en aumento a una tasa de 1,8 ppm por año. Se estima que alcanzará entre 550 y 700 ppm para el año 2050. De seguir la tendencia actual, el incremento de la presencia de los gases causantes del efecto invernadero en la atmósfera podría incrementar la temperatura media del planeta entre 1,1-4°C y el nivel de los océanos entre 18-58 cm para el año 2100 [5].

Es por ello que en la vigésimo primera conferencia de las partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas (COP21) celebrada en París en diciembre de 2015, los 195 países participantes se comprometieron a tomar las medidas necesarias para mantener el incremento de la temperatura del planeta por debajo de 2°C, centrando para ello especialmente sus esfuerzos en las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes del sector energético.

Los países revisarán sus compromisos al alza cada 5 años, para asegurar que se alcanza el objetivo preestablecido.

Como objetivo a largo plazo, los países buscan limitar las emisiones tan pronto como sea posible, sabiendo que esto costará más a los países en vías de desarrollo. Se busca el equilibrio entre los gases emitidos y los que pueden ser absorbidos a partir de 2050, es decir, cero emisiones netas [6].

En España, las emisiones del año 2013 fueron de aproximadamente 319,6 millones de toneladas de CO₂. La Figura 2 muestra la evolución de las emisiones de gases causantes del efecto invernadero tomando como referencia el año 1990 [7].

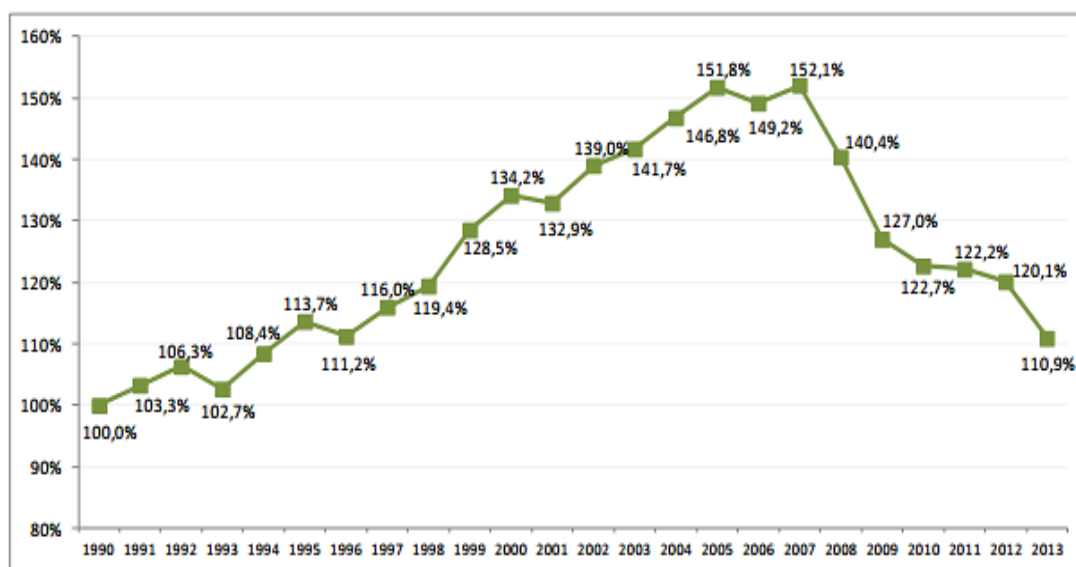


Figura 2. Evolución de las emisiones de gases causantes del efecto invernadero en España tomando como referencia el año 1990.

En dicha figura se observa que tras el incremento constante en las emisiones del año 1990 al año 2008 la evolución de las mismas mantiene una tendencia descendente iniciada en 2008. Las emisiones en 2013 registraron un descenso de un 7,7% respecto al año anterior (2012).

Precisamente en el año 2013 en España, tres cuartas parte de las emisiones globales se originaron en el sector energético. Dentro de este grupo, la generación de electricidad supuso un 23% del total de las emisiones, mientras que el transporte generó un 25% del total de las emisiones. Las emisiones derivadas de las actividades agrícolas supusieron un 12% mientras que los procesos industriales generaron un 8% de las emisiones globales. Los residuos se situaron en

quinto lugar con un 5% de las emisiones. En cuanto a la distribución por tipo de gas, el dióxido de carbono sigue siendo el principal gas emitido (78% del total), seguido del metano (12%) y del óxido de nitrógeno (7%). El conjunto de gases fluorados supuso en 2013 un 3% del global de las emisiones.

Podría por tanto afirmarse que las emisiones de CO₂ proceden fundamentalmente del sector transporte, del sector terciario (doméstico y servicios) y del sector eléctrico, siendo este último el responsable de aproximadamente un 78% de las emisiones a nivel global [5, 8].

Es por ello que, para mitigar las emisiones de CO₂ en este sector, las principales alternativas que se proponen, son [9].

- Reducción del consumo de energía primaria.
- Uso más eficiente y responsable de las fuentes de energía.
- Utilización de energías renovables (libres de carbono).
- Empleo de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC).

El secuestro de CO₂ en formaciones geológicas podría ser muy prometedor dados los sumideros geológicos existentes. De este modo podrían capturarse entre 1120 y 3400 billones de toneladas de CO₂ [10]. Además, con este procedimiento se favorecería la recuperación del petróleo existente en dichas formaciones. Sin embargo, para que todo ello ocurra, es necesaria una etapa previa de captura de CO₂ [9].

2. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CAC).

La tecnología CAC se basa en tres procesos consecutivos: captura, transporte y almacenamiento de CO₂. La captura consiste en separar y concentrar el CO₂ procedente de los gases de combustión de combustibles fósiles. Posteriormente, se procede al proceso de transporte hacia el almacenamiento. La corriente de CO₂ se lleva a condiciones supercríticas, obteniéndose un fluido con características gaseosas a nivel de viscosidad y características líquidas a nivel de densidad. En estas condiciones se puede realizar el transporte de forma optimizada hacia el lugar de almacenamiento del CO₂. Esta etapa puede realizarse mediante tuberías, barcos, trenes o camiones. Las opciones económicamente más viables son el transporte mediante CO-ductos y mediante barcos [11].

La última etapa del proceso es el almacenamiento geológico de CO₂. Entre los almacenes geológicos pueden destacarse, por su potencial de almacenamiento, las formaciones permeables profundas de agua salada, los yacimientos de hidrocarburos (petróleo y gas)

agotados o en vías de agotamiento, y las capas profundas o no explotables de carbón. En los yacimientos de petróleo agotados o en vías de agotamiento se puede utilizar la inyección de CO₂ para aumentar la eficiencia de la extracción del crudo, proceso denominado EOR (Enhanced Oil Recovery o recuperación mejorada de petróleo). Lo mismo sucede en el caso de los yacimientos de gas, proceso denominado EGR (Enhanced Gas Recovery). Tanto los yacimientos de petróleo como los de gas constituyen la opción más atractiva para el confinamiento del CO₂, ya que son almacenes que han demostrado su eficacia y seguridad a lo largo de millones de años.

Otra tecnología para el almacenamiento del CO₂ consiste en su inyección en las profundidades marinas (entre 1000-3000 m de profundidad aproximadamente) donde quedaría almacenado como CO₂ líquido (en el fondo marino se pueden almacenar hasta un billón de toneladas). También puede almacenarse en el fondo de los océanos en forma de hidratos de gas (también llamados clatratos) en estado sólido [8, 12].

2.1 Captura de CO₂

Los sistemas de captura de CO₂ se clasifican en función del punto del proceso donde se realiza la captura. De este modo se distingue la captura en precombustión, la captura en post-combustión y la captura en oxcombustión. El uso de cada uno de estos métodos dependerá fundamentalmente de la concentración de CO₂, la presión del gas y el tipo de combustible que se utiliza [8, 11].

La Figura 3 muestra un esquema de las diferentes alternativas de captura de CO₂ existentes en la actualidad [13]:

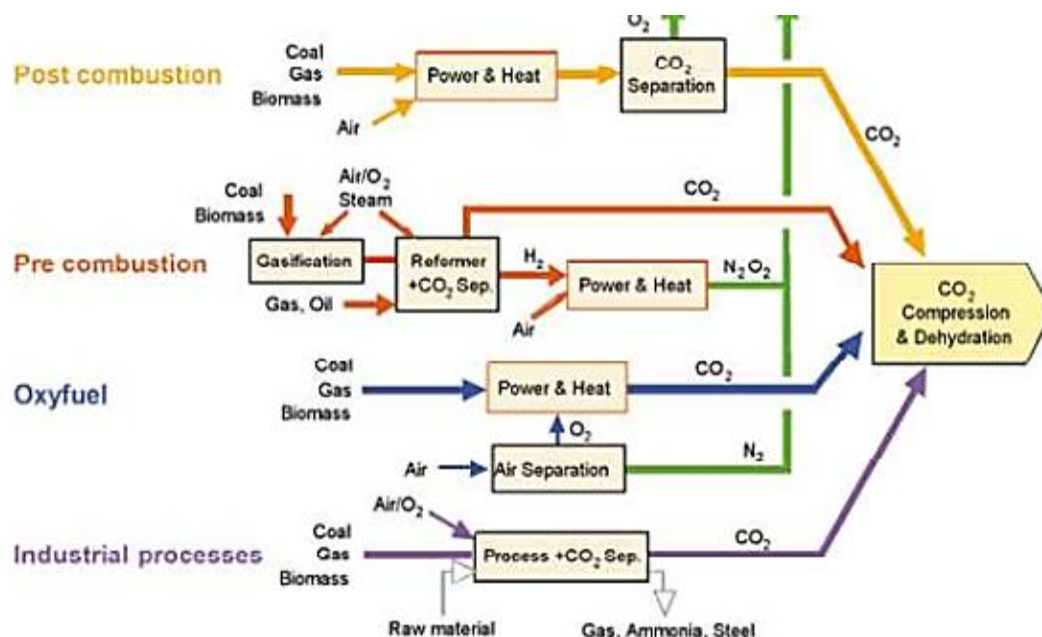


Figura 3. Esquema de las tecnologías de captura de CO₂ existentes en la actualidad.

2.1.1 Captura de CO₂ en postcombustión

En este sistema el CO₂ se separa de los gases de escape, (principalmente nitrógeno), producidos durante la combustión con aire de un combustible (carbón, gas natural, etc.).

Para su captura posterior, el principal proceso empleado comercialmente en la actualidad es la absorción química con aminas. El resto de las opciones existentes no se emplean todavía comercialmente ya sea por su bajo desarrollo o por los altos costes que implican. Entre ellas se encuentran el ciclo de calcinación-carbonatación, la absorción química con sistemas carbonatados, la absorción física, la destilación criogénica, el uso de membranas, el uso de amoníaco acuoso y la adsorción, una de las tecnologías más prometedoras en desarrollo [14].

Los adsorbentes tradicionalmente empleados en este tipo de procesos para adsorber el CO₂ son los tamices moleculares o el carbón activo [15, 16]. No obstante se ha establecido la necesidad de estudiar nuevos materiales que lo adsorban de forma más eficiente. En la investigación más reciente se estudian materiales adsorbentes para este tipo de procesos que logren tanto una adsorción más eficiente como la reducción de los costes asociados al proceso [17].

En la bibliografía también es posible encontrar referencias del empleo de procesos biológicos para la captura tales como sistemas enzimáticos, el uso de líquidos iónicos o de infraestructuras metalorgánicas (MOFs) [11].

El problema fundamental que presenta la captura de CO_2 en postcombustión es que la concentración de CO_2 en los gases de salida de un proceso de combustión con aire se encuentra entre un 12% y un 14% para carbón y entre un 3-5% para ciclo combinado. Por tanto, los principales inconvenientes para la aplicación de esta tecnología radican en el elevado caudal de gases a tratar, siendo por ello necesarios equipos de gran volumen con el coste económico que ello implica y la baja concentración de CO_2 de dicha corriente, lo que además no permitiría almacenarla directamente por lo que la separación del CO_2 del resto de los gases para poder llevar a cabo dicho almacenamiento supondría un requerimiento energético muy elevado [9, 12].

Por otro lado, la tecnología de absorción con aminas, que es la empleada industrialmente en la actualidad para capturar el CO_2 , presenta un elevado requerimiento energético para su regeneración y desorción del CO_2 capturado. Todo ello se traduce en unos costes de inversión y de operación muy elevados [18].

2.1.2 Captura de CO_2 en oxidcombustión

Este proceso consiste en el empleo de oxígeno como comburente en lugar de aire para la combustión, de forma que los gases de escape estén compuestos principalmente de H_2O y CO_2 , de forma que este último puede separarse fácilmente del vapor de agua mediante condensación. La principal ventaja de operar en estas condiciones radica en la posibilidad de obtener una corriente de gases de salida compuesta principalmente por CO_2 (90-95%), H_2O , trazas de gases nobles, SO_x , NO_x y cenizas, pudiendo alcanzarse un 99% de pureza en el CO_2 con una simple condensación [8].

No obstante, la principal desventaja del uso de esta tecnología radica en las enormes cantidades de O_2 de elevada pureza requeridos en el proceso que vienen acompañados de la consecuente penalización energética e incremento de costes asociados a la separación del O_2 del aire [19].

2.1.3 Captura de CO_2 en precombustión

La tecnología de captura en precombustión consiste en llevar a cabo una combustión incompleta del combustible produciendo una mezcla gaseosa denominada gas de síntesis compuesta principalmente de H_2 , CO y CO_2 . Para la producción de este gas de síntesis, las tecnologías existentes en función del combustible de partida, son [20]:

- Reformado con vapor de gas natural o hidrocarburos ligeros (*steam methane reforming*, SMR).
- Oxidación parcial de gas natural e hidrocarburos ligeros (*partial oxidation*, POX).
- Reformado autotérmico de gas e hidrocarburos ligeros (*autothermal reforming*, ATR).
- Gasificación de carbón, biomasa, residuos de petróleo y otros residuos.

Una vez obtenido el gas de síntesis, éste se hace pasar por un reactor catalítico denominado reactor shift donde el CO reacciona con vapor de agua para obtener CO₂ e H₂ mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua, más comúnmente conocida como reacción water gas shift (WGS). El gas obtenido al final del proceso está compuesto principalmente de CO₂ e H₂. La reacción water gas shift se presenta a continuación:



Comercialmente la reacción WGS se suele llevar a cabo en dos etapas a diferente temperatura de trabajo: a alta (“high temperature shift”, HTS) y a baja (“low temperature shift”, LTS). En HTS se trabaja entre 350°C y 500°C, mientras que en LTS entre 150°C y 250°C.

La captura de CO₂ en precombustión está muy relacionada con la producción de hidrógeno, el cual es un agente muy importante en distintos procesos, entre los que se incluyen [8]:

- Generar energía eléctrica o calor.
- La síntesis de amoníaco.
- La producción de fertilizantes.
- Los hidroprocesamientos en las refinerías de petróleo.

Además, se espera que el hidrógeno juegue un papel fundamental en el futuro como portador energético ya que la energía producida durante la combustión del H₂ es superior a la producida por cualquier otro combustible en términos de masa (120 MJ/kg). La producción de H₂ y electricidad por medio de la descarbonización de combustibles fósiles mediante la captura de CO₂ puede ser un intermediario importante hacia una economía basada en el uso de H₂ renovable [21].

Algunas ventajas del empleo de la captura de CO₂ en precombustión son que las concentraciones y presiones parciales de CO₂ obtenidas son mayores que las obtenidas en las tecnologías de postcombustión, por lo que tanto los equipos como los requerimientos energéticos serán menores y, por tanto, los costes de aplicación de este tipo de captura.

Además, con la captura en precombustión se producen un menor grado de impurezas (SO_x , NO_x y cenizas) dada la atmósfera reductora empleada en el proceso de conversión del combustible a gas de síntesis, además de que permite emplear una gran variedad de combustibles fósiles [9].

Los métodos de captura de CO_2 que pueden emplearse en precombustión son similares a los empleados en postcombustión [22, 23].

- **Adsorción.** Se basa en la capacidad de determinados materiales sólidos adsorbentes para capturar el CO_2 . La desorción se puede llevar a cabo variando las condiciones de presión y/o temperatura si bien es cierto que en caso de procesos de captura en precombustión donde ésta se realiza a elevadas presiones la adsorción por cambio de presión (PSA) es el método más empleado para purificar el gas de síntesis y obtener así H_2 puro. El CO_2 retenido en el adsorbente se liberaría posteriormente al disminuir la presión del sistema. Sin embargo, no se trata de un método selectivo a la hora de separar el CO_2 del resto de gases purgados, por lo que para separarlo sería necesaria una unidad de PSA adicional.

- **Separación Criogénica,** en la cual el CO_2 es separado físicamente del gas de síntesis condensándolo a temperaturas criogénicas para producir CO_2 líquido listo para almacenamiento. Un inconveniente de esta tecnología radica en que el enfriamiento del gas de síntesis consume grandes cantidades de electricidad.

- **Absorción química,** donde se emplea una solución con aminas, generalmente monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) o metildietanolamina (MDEA). El proceso es usualmente llamado amine scrubbing y es la tecnología de separación de CO_2 más comúnmente utilizada en la actualidad. También se pueden emplean disoluciones de carbonato potásico, si bien su capacidad de captura de CO_2 es inferior a la presentada por las aminas. La monoetanolamina presenta capacidades de captura de CO_2 próximas a los 8 mol de CO_2 /kg MEA. La principal desventaja de este tipo de sistemas es que sólo pueden ser empleados a bajas temperaturas debido a que las aminas se degradan a temperaturas elevadas [21]. Además, también presentan dificultades asociadas al elevado requerimiento energético necesario para la regeneración del sistema una vez saturado o el efecto corrosivo de estas especies sobre los recipientes utilizados. Por todo ello y a pesar de los excelentes resultados que presenta esta tecnología tanto en términos de capacidades de captura obtenidas como en términos de selectividad hacia el CO_2 , su uso lleva asociada una penalización en el coste de la electricidad producida en torno a un 30% [24].

- **Absorción física.** Esta tecnología hace uso de la elevada capacidad que tiene el CO_2 para disolverse en determinados líquidos. Este proceso depende únicamente de la solubilidad del gas en el absorbente, por lo que presenta grandes ventajas cuando la presión parcial de CO_2 es alta y es por ello especialmente interesante para su uso en procesos de gasificación.

Los solventes utilizados en este proceso son compuestos orgánicos con determinadas características como por ejemplo punto de ebullición elevado, presión de vapor baja a temperatura ambiente, viscosidad baja y selectividad de absorción del CO_2 frente a otros componentes de los gases de combustión como el N_2 . Tradicionalmente se emplean metanol frío (proceso Rectisol), dimetil-éter de polietileno glicol (proceso Selexol), carbonato de propileno (proceso flúor) y n-metil-2-pirolidona (proceso NMP-Purisol).

Al igual que la absorción química se trata de una tecnología muy asentada que proporciona altos rendimientos en separación y pureza del CO_2 , con la ventaja adicional de requerir menores necesidades energéticas para la etapa de regeneración del absorbente. En cambio, los gases a tratar deben comprimirse hasta al menos 20 bar para obtener eficiencias adecuadas, siendo además las temperaturas de trabajo excesivamente bajas, por lo que pueden necesitarse enfriamientos importantes, con la penalización en el coste de la electricidad producida correspondiente.

- **Separación de CO_2 por medio de membranas.** Se basa en el empleo de membranas que permiten la permeación selectiva de un compuesto químico gracias a las diferencias en las velocidades de permeación de cada gas a través de la propia membrana. Esta velocidad de permeación depende de la presión diferencial (fuerza impulsora) entre ambos lados de la membrana, del espesor de la misma y del tamaño, solubilidad y difusión de las moléculas que la atraviesan. Se utilizan para la captura de CO_2 a alta presión, de lo contrario (a baja presión) la fuerza de separación para separar el gas sería muy baja.

Las membranas se fabrican a partir de materiales poliméricos, metálicos, zeolíticos, inorgánicos o cerámicos, si bien los polímeros son los materiales mayoritariamente empleados dada su flexibilidad de procesamiento, su bajo coste, sus buenas propiedades mecánicas y su buena reproducibilidad. No obstante, la selectividad de las membranas comercialmente disponibles para CO_2/H_2 es muy baja [25].

Además de las tecnologías mencionadas para llevar a cabo la separación del CO_2 en precombustión, durante los últimos años se han desarrollado una serie de tecnologías emergentes que se citan a continuación [14, 22]:

1. **Reactores de membrana para producción de hidrógeno con captura de CO₂.** Algunas membranas inorgánicas ofrecen la posibilidad de combinar los procesos de reacción water gas shift y separación de H₂ a alta presión y temperatura. La combinación de la separación y de la reacción de reformado de vapor y/o conversión shift en membrana ofrece un alto grado de conversión por el desplazamiento hacia los productos en las reacciones debido a la separación del H₂.
2. **Tecnologías basadas en óxidos de calcio.** Son sistemas basados en la reacción de carbonatación de la cal (absorción química) y con ello la eliminación in-situ del CO₂ y en la reacción inversa de calcinación del CaCO₃ a mayor temperatura en una atmósfera concentrada en CO₂. La principal ventaja de este proceso se basa en que prácticamente toda la energía introducida en el calcinador se recupera en la etapa de carbonatación. El principal inconveniente es la elevada temperatura requerida para la regeneración del adsorbente (temperaturas próximas a 900°C).
3. **Gasificación o reformado por “chemical looping”.** Se emplean óxidos metálicos que, al reducirse por la presencia del combustible, aportan el oxígeno, en una cantidad inferior a la estequiométrica, al reactor reductor. Es así como el combustible se transforma en CO e H₂. Posteriormente se convierte el CO a CO₂ de forma similar al proceso general descrito anteriormente (reacción WGS). El transportador de oxígeno, en forma reducida, se regenera de nuevo a óxido con aire en otro reactor. El empleo de esta técnica ha mostrado eficacias de captura próximas al 90% a escala piloto, incrementando el coste de la electricidad en únicamente un 16% [9].
4. **Reacción de adsorción mejorada (SERP).** Consiste en el uso de un lecho empaquetado que contiene una mezcla de catalizador y adsorbente selectivo capaz de retener CO₂ a temperaturas intermedias (300°C-500°C) de modo que dicho compuesto se retira del medio de reacción a medida que se produce estimulando las reacciones de reformado con vapor (SESMR) o la reacción water gas shift (SEWGS) produciendo así hidrógeno y dióxido de carbono en una misma unidad de reacción.

Algunos beneficios del empleo de procesos SERP incluyen la reducción en los costes de proceso causada por la obtención de un producto de elevada pureza (dado el elevado rendimiento de la reacción) a una temperatura inferior, la eliminación de la formación de carbón y la reducción de los requerimientos de vapor implicados en el proceso [26].

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la reacción shift ocurre en dos etapas. La primera de ellas a temperaturas elevadas (entre 350°C-500°C) y empleando un catalizador de base hierro y la segunda a temperatura más baja (entre 150°C-250°C) y en

la que se emplea generalmente un catalizador de cobre con objeto de alcanzar una composición de CO final inferior al 3%. El empleo del adsorbente provoca el desplazamiento de la reacción hacia conversiones mayores de CO ya que se desplaza el equilibrio de la misma al estar retirando de forma continua uno de los productos del medio (principio de Le Chatelier), ofreciendo la posibilidad de emplear un único reactor a temperaturas intermedias en el intervalo de entre 300°C-500°C. Esto es lo que se conoce como reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS). Así, se obtiene una corriente prácticamente pura de H₂ y otra enriquecida en CO₂. El adsorbente se regenera periódicamente utilizando un sistema de adsorción oscilante por presión o por temperatura (PSA, TSA).

No obstante para el desarrollo óptimo del concepto SEWGS es necesario disponer de materiales adsorbentes adecuados que presenten una elevada capacidad de adsorción hacia el CO₂ y una elevada selectividad hacia el mismo en el intervalo de temperaturas anteriormente mencionado y que, además, sean fácilmente regenerables.

2.2 Estado del arte de la captura de CO₂ en precombustión

Dado que el presente trabajo de investigación se centra en la captura de CO₂ en precombustión, en la Tabla 1 se presenta una revisión del estado del arte de los principales proyectos existentes en la actualidad que implican la captura de CO₂ mediante esta tecnología [27-31].

Tabla 1. Estado del arte de los principales proyectos existentes relacionados con la captura del CO₂ en precombustión.

Nombre del proyecto	Localización	Alimentación	Cantidad CO ₂ capturada/año	Tecnología de gasificación	Tecnología de captura	Fecha aproximada inicio operación
Kemper Country	Mississippi	Carbón	3 Mt	TRIG™* (65% captura)	Absorción física (Selexol)	2016
HECA	California	Petróleo	2,6 Mt	GICC** (90% de captura)	Absorción química (Aminas)	2020
TCEP	Texas	Carbón	2 Mt	GICC	Absorción física (Rectisol)	2019
Don Walley power project	UK	Carbón	4,9 Mt	GICC	Absorción química (Carbonato potásico)	2020
Caledonia	UK	Carbón	3,8 Mt	GICC	Absorción física (Rectisol)	2022
GreenGen	China	Carbón	0,1 Mt	GICC	Absorción química (Aminas)	2020
Yanchang	China	Carbón	0,44 Mt	Gasificación	Absorción física (Rectisol)	2017
Shenhua Ordos CTL	China	Carbón	1 Mt	Licuefacción de carbón	Absorción física	2020
Shenhua Ningxia CTL	China	Carbón	2 Mt	Licuefacción de carbón	Absorción física	2020

*Transport Integrated Gasification, tipo de tecnología GICC.

**Gasificación Integrada en Ciclo Combinado.

Otros proyectos en fase de desarrollo similares son los denominados Killingholme (UK), Dongguan y Lianyungang (China).

Por otra parte en el proyecto Stepwise, dentro del marco del programa europeo H2020-LCE y con inicio en mayo de 2015, se planea construir una planta en Luleå (Suecia) en la que se descarbonizará mediante reacción mejorada con adsorción el gas procedente de un alto horno donde se produce la reducción del mineral de hierro. Dicha planta tendrá una capacidad para capturar 14 toneladas de CO₂ al día.

Además de estos proyectos a realizar en un futuro próximo, se ha desarrollado la captura de CO₂ a escala piloto en tres centrales de gasificación con ciclo combinado ya existentes: Polk, en Florida, donde el CO₂ se llevaba a formaciones salinas y probada en el año 2014; Buggenum, en Holanda, con operación entre 2011 y 2013 y ELCOGAS, ubicada en Puertollano, España, con operación entre 2010-2011. En estas dos últimas, cerradas en la actualidad, el CO₂ capturado (20 t/día y 100 t/día respectivamente) se realimentaba de nuevo a la planta. En los tres casos se empleaba como combustible carbón y la tecnología de captura empleada se basaba en la absorción química con aminas.

Aparte de los proyectos en fase de desarrollo presentados en la Tabla 1, existen a lo largo del mundo 8 grandes proyectos en funcionamiento que implican tecnologías CAC. De entre ellos, en tres se emplea la captura de CO₂ en precombustión.

En el primero de ellos, denominado Great Plains Synfuel Plant and Weyburn-Midale (Canadá), se captura el CO₂ de la planta de gasificación Great Plains Synfuel, situada en el norte de Dakota. En el segundo, denominado Val Verde Natural Gas Plants (EUA), se captura el CO₂ procedente de varias plantas de procesamiento de gas natural (Mitchell, Gray Ranch, Puckett, Pikes Peak y Terrell). Por último, en el denominado Century Plant (EUA) se captura el CO₂ procedente del procesamiento de gas natural de la planta denominada Century Plant. En todos los casos se emplean absorbentes físicos para la captura (proceso rectisol en el primer caso y proceso selexol en el segundo y tercero respectivamente). En todos ellos el destino del gas capturado es la recuperación mejorada de petróleo (EOR) [27, 29].

Muchos proyectos iniciados en Europa han sido cancelados debido a condicionantes como la selección y caracterización de la estructura considerada para el almacenamiento del CO₂, que será la clave para el desarrollo de esta tecnología en Europa, y en donde las estructuras consideradas se deben basar en acuíferos salinos profundos, donde la información previa es escasa o de difícil procesado.

2.3 Costes tecnologías CAC

Según el informe “Carbon Capture & Storage: Assessing the Economics” publicado por McKinsey en el año 2008 y considerado una de las mejores referencias para la estimación de los costes de captura y almacenamiento de CO₂, los costes globales de todo el ciclo captura-transporte-almacenamiento para las nuevas plantas de demostración, sin distinción de tecnologías aplicadas, pueden oscilar entre los 60 y los 90 € por tonelada capturada. A medida que las tecnologías vayan alcanzando su madurez la horquilla de costes se iría reduciendo, de modo que las previsiones para las primeras unidades comercializadas a partir de 2020 podrían alcanzar unos costes de 35-50 €/t y las plantas correspondientes a la fase comercial madura se situarían en torno a 30-45 €/t. Con respecto a las diferencias de costes entre las diferentes alternativas de captura (pre, post y oxi) éstas no se podrán precisar de forma definitiva hasta no se disponga de plantas de demostración que permitan evaluar costes de inversión y operación en condiciones reales [14, 32].

En un estudio estimativo realizado por el DOE americano y basado en un análisis de costes para centrales térmicas de carbón tipo de 550 MWe y aplicando las tecnologías en el estado de desarrollo del momento se concluyó que los costes asociados a la captura de CO₂, expresados como coste de la electricidad, se cifrarían en unos 140 €/MWh para plantas GICC (precombustión), 141 €/MWh para postcombustión con aminas y 131 €/MWh para aquellas operando en oxidación. El coste de la captura se estimó para cada alternativa en términos de CO₂ evitado en 56 €/t de CO₂ para los ciclos GICC, 89 €/t para la opción de postcombustión y 63 €/t para la oxidación [33].

Más recientemente Jansen y col. [34] establecieron que el incremento estimado en el coste de la electricidad de incorporar la captura en precombustión en plantas GICC es de un 35%. Asimismo dichos autores sostienen que el empleo de materiales adsorbentes podría disminuir los costes por tonelada capturada en un 40% respecto al empleo de absorbentes físicos y químicos [35] debido fundamentalmente al menor requerimiento energético necesario para su regeneración, permitiendo reducir a 23 € el coste asociado a cada tonelada de CO₂ capturada.

Por todo ello se concluye que la captura de CO₂ da lugar de forma inevitable a un aumento en los costes de producción de los procesos en los que se integren.

El objetivo es reducir los costes del ciclo captura-transporte-almacenamiento a 20–30 €/t CO₂ capturada. Teniendo en cuenta que la captura representa aproximadamente el

70% de los costes totales del ciclo CAC, la investigación y el desarrollo en este campo se convierten en factores fundamentales para aumentar la viabilidad de la implantación de las tecnologías CAC.

3. MATERIALES ADSORBENTES DE CO₂.

En el siguiente apartado se presenta el estado del arte de los principales materiales adsorbentes desarrollados hasta el momento para capturar CO₂ a baja, intermedia y alta temperatura, haciendo un especial énfasis en aquellos cuyo funcionamiento óptimo en lo que a captura de CO₂ se refiere se sitúa en el intervalo de temperaturas a la que se produce la captura de CO₂ en precombustión y, más concretamente, los procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción.

Como ya ha sido comentado anteriormente, la tecnología actual mayoritaria para la captura de CO₂ está basada en el uso de soluciones acuosas de carácter básico (aminas), con los correspondientes inconvenientes que ello implica y que ya han sido citados previamente. Precisamente dados estos inconvenientes, surgen tecnologías de captura alternativas entre las que destaca la adsorción de CO₂ mediante sólidos porosos [24].

La adsorción se refiere a un proceso en el que moléculas gaseosas se adhieren a la superficie de un adsorbente sólido mediante enlaces de diversa intensidad. Las propiedades tanto del adsorbato (tamaño y peso molecular, polaridad) como del adsorbente (polaridad, tamaño de poro) son las que gobiernan la naturaleza y la extensión de la interacción entre ellos [26].

Dependiendo del tipo de unión que se produzca entre el adsorbente y el adsorbato tendremos adsorción física o fisisorción o adsorción química o quimisorción. Las características de ambos mecanismos son muy distintas, tal y como se resume en la Tabla 2:

Tabla 2. Características de los distintos tipos de adsorción.

ADSORCIÓN FÍSICA O FISISORCIÓN	ADSORCIÓN QUÍMICA O QUIMISORCIÓN
Bajo calor de adsorción (<2-3 calor vaporización)	Alto calor de adsorción (>2-3 calor vaporización)
No específico	Altamente específico
Monocapa o multicapa	Sólo monocapa

Sin disociación del adsorbato	Puede haber disociación
Rápida, reversible	Puede ser lenta e irreversible
Importante a temperaturas bajas (Energía de activación baja)	Posible en amplio intervalo de temperaturas (Energía de activación alta)
Sin transferencia electrónica	Transferencia electrónica que determina la formación del enlace

En lo referente a la captura del CO₂ por parte de materiales adsorbentes, cabe destacar que, en función de la temperatura óptima en la que cada adsorbente maximiza su capacidad para capturar CO₂, los materiales empleados se clasifican en adsorbentes de baja temperatura (cuando la adsorción tiene lugar por debajo de 200°C), de temperatura intermedia (temperatura de adsorción entre 200°C-400°C) y de alta temperatura (temperaturas superiores a 400°C).

Las principales características que, en general, debe cumplir un buen material adsorbente se citan a continuación [24, 36, 37]:

- *Capacidad de captura elevada en las condiciones de operación.* Con objeto de minimizar el volumen de material a emplear para alcanzar un determinado rendimiento y, con ello, el tamaño de los equipos empleados relacionados con el lecho de adsorbente y por tanto el coste de capital del proceso.
- *Elevada selectividad hacia el compuesto a capturar* (en este caso, CO₂).
- *Fácil regeneración:* El proceso de regeneración debe ser energéticamente eficiente con objeto de disminuir al máximo los costes de la captura. A día de hoy, existen numerosas técnicas para la regeneración de los materiales adsorbentes empleados tales como las ya nombradas desorción por cambio de presión, *pressure swing adsorption (PSA)* y por cambio de temperatura, *thermal swing adsorption (TSA)*. Existen asimismo la desorción por cambio a vacío, *vacuum swing adsorption (VSA)*, la desorción por cambio eléctrico, *electric swing adsorption (ESA)*, la desorción por cambio presión-vacío, *pressure-vacuum swing adsorption (PVSA)*, desorción por cambio de temperatura y presión, *pressure-thermal swing adsorption (PTSA)* y la desorción por cambio temperatura-vacío, *vacuum-temperatura swing adsorption (VTSA)*. Las condiciones de regeneración condicionarán en gran medida el funcionamiento de los materiales empleados en términos de estabilidad y tiempo de vida de los mismos.

- *Estabilidad térmica en las condiciones de proceso.*
- *Cinéticas de adsorción y desorción elevadas:* Cinéticas de adsorción rápidas conllevarán una captura más eficaz minimizando la cantidad de adsorbente empleado. Además, la cinética controla el tiempo de cada ciclo de adsorción, permitiendo así la optimización del proceso.
- *Elevada resistencia mecánica,* para poder trabajar en ensayos cíclicos manteniendo su estructura.
- *Estabilidad química/tolerancia a las impurezas* que pueda haber presentes en la corriente gaseosa.
- *Estabilidad cíclica,* manteniendo su capacidad de captura a lo largo de ensayos cíclicos.
- *Bajo coste.*
- *Otras propiedades:* Se desea que el material adsorbente empleado presente una densidad aparente elevada con objeto de minimizar el volumen de lecho a emplear para el nivel de captura deseado. Asimismo el material empleado debería tener una baja concentración de CO₂ de equilibrio de modo que éste pueda ser eliminado de la corriente gaseosa incluso a concentraciones muy bajas, si fuera necesario.

A continuación se revisa el estado del arte de aquellos materiales adsorbentes que se ajustan en mayor medida a los requerimientos anteriormente citados, siendo para ello clasificados en función de su temperatura óptima de trabajo en lo que a captura de CO₂ se refiere y teniendo en cuenta el objetivo final, que es implementar estos materiales en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción.

3.1 Materiales adsorbentes de CO₂ de baja temperatura y alta temperatura

3.1.1 Materiales adsorbentes de baja temperatura (<200°C)

3.1.1.1 Materiales carbonosos

Los materiales carbonáceos incluyen el carbón activo (AC) con sus diversas variantes (materiales AC1, AC2, CB, MSC-30, G08H, Maxsorb, Norit R1 Extra, etc.) y los tamices moleculares de carbón (CMS). La modificación de este tipo de materiales formando diversas estructuras con el fin de incrementar su área superficial da como resultado la creación de materiales como los nanotubos de carbón (CNT) y el grafeno [38].

Debido a su bajo coste, su elevada área superficial, la facilidad en cuanto a la modificación en su estructura de poros y superficial y su facilidad de regeneración dado su

bajo calor de adsorción, el carbón activo y los materiales basados en él se perfilan como materiales muy prometedores en procesos de captura de CO_2 a elevadas presiones. Sin embargo, debido a que el mecanismo de captura se basa en el fenómeno previamente descrito como fisisorción, el enlace entre el CO_2 y este tipo de compuestos es débil, lo cual los hace extremadamente sensibles a la temperatura y muy poco selectivos. Las capacidades de captura presentadas por este tipo de materiales oscilan en función del material y de la temperatura de trabajo entre 0 y 3,5 mol CO_2 /kg adsorbente, alcanzándose las condiciones óptimas a medida que decrece la temperatura (óptimo a temperaturas entre 10°C - 20°C) y crece la presión [39, 40].

3.1.1.2 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos, cristalinos, que se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química. Otras ventajas de estos materiales son su robustez elevada y su bajo coste. La carga negativa que se crea en su estructura por la sustitución de un tetraedro de AlO_4 por otro de SiO_4 se balancea mediante cationes muy variados que se localizan en los canales y cavidades presentes a lo largo de su estructura. Es por ello que las propiedades de este material así como su capacidad de adsorción serán fuertemente dependientes del tamaño, densidad de carga y distribución de esos cationes en su estructura [39].

Dado su carácter poroso, este tipo de materiales se emplean a presiones elevadas (por encima de 2 bar) por lo que la mayor parte de los estudios existentes se centran en la separación de CO_2 de diferentes corrientes gaseosas usando las técnicas ya citadas de PSA o VSA.

En cuanto al mejor material zeolítico para la captura de CO_2 , no existe unanimidad al respecto. Algunos autores señalan que los materiales 13X o NaY son los más apropiados, mostrando capacidades de captura de entre 4-5 mol CO_2 /kg de adsorbente a temperaturas próximas a los 20°C siempre y cuando se empleen presiones próximas a 2 bar [41]. Otros autores [42] destacan los materiales 13X y 4A, con capacidades de captura de 3,64 y 3,07 mol CO_2 /kg respectivamente a $T=25^\circ\text{C}$ y $P=1$ bar. Finalmente, destacan estudios donde se afirma que, dentro de procesos PSA, los materiales CHA y 13X son los más apropiados para la captura de CO_2 [43]. Tal y como se observa, las zeolitas muestran capacidades de captura de CO_2 elevadas a temperaturas bajas (de entre 30°C - 100°C). Sin

embargo esta capacidad se vuelve prácticamente despreciable cuando ésta se aproxima a los 200°C [26].

El gran inconveniente que presentan estos compuestos es que, dado su carácter hidrófilo, se saturan rápidamente con la humedad presente en la corriente gaseosa, con la consiguiente pérdida en la capacidad de adsorción de CO₂ con el tiempo. En general presentan una selectividad baja y se ven bastante afectados por la presencia de impurezas en la corriente gaseosa. Otro gran inconveniente relacionado con estos compuestos es que, la presencia de fuertes interacciones específicas con el momento cuadrupolar de la molécula de CO₂ dan lugar a una fuerte adsorción (formación de carbonatos) y, consecuentemente, a una elevación considerable de la temperatura de desorción (entre 120°C-150°C) respecto a la empleada durante la adsorción, con la penalización energética que esto supone, dificultando así la regeneración del material [24, 44].

3.1.1.3 Materiales híbridos metal-orgánicos (MOFs)

Los materiales híbridos metal-orgánicos, conocidos como MOFs, son una nueva clase de sólidos cristalinos porosos constituídos por clústers metálicos unidos entre sí mediante moléculas orgánicas (ligantes orgánicos) que actúan como puentes de unión, dando lugar a estructuras uni-, bi- o tridimensionales [24].

Algunas ventajas que presentan estos materiales son su elevada porosidad y superficie específica (que puede llegar a superar los 6000 m²/g) y la posibilidad de modular sus dimensiones y la forma de sus canales, así como la química superficial del material mediante una adecuada elección del clúster metálico y los agentes orgánicos de unión [24, 39].

La interacción entre el CO₂ y este tipo de materiales es débil y las especies formadas comienzan a desorber cuando la temperatura supera los 30°C [39]. Hasta la fecha, este tipo de materiales han mostrado un funcionamiento excelente a presiones elevadas (35-40 bar) y temperaturas de hasta 30°C una vez alcanzado el equilibrio y con corrientes puras de CO₂, alcanzando capacidades de captura de hasta 40 mol CO₂/kg adsorbente [45, 46].

Sin embargo, su capacidad de captura decrece radicalmente cuando se incrementa la temperatura, cuando se exponen a mezclas de gases en condiciones dinámicas o en presencia de impurezas. De hecho, estos materiales muestran capacidades de capturas mucho más bajas cuando la presión parcial de CO₂ desciende (entre 0,1-0,2 bar) [26, 39]. Además se ha probado

que las moléculas de agua destruyen la red cristalina de los MOFs desplazando los ligandos [39].

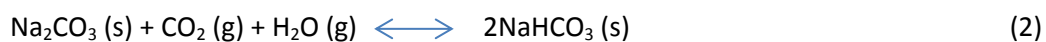
Una baja estabilidad química y térmica, una muy baja conductividad, la dificultad que presenta su síntesis a nivel industrial, sus elevados costes y su baja selectividad son otras de las principales desventajas de estos materiales [26].

3.1.1.4 Adsorbentes basados en carbonatos de metales alcalinos

Los carbonatos de metales alcalinos, con fórmula general M_2CO_3 , donde $M=K, Na, Li$ han sido estudiados para la captura de CO_2 a temperaturas por debajo de $200^\circ C$ debido a las temperaturas en las que tienen lugar las reacciones de carbonatación y decarbonatación (entre $60^\circ C$ - $110^\circ C$ y $100^\circ C$ - $200^\circ C$ respectivamente).

Algunas de las ventajas que presentan estos materiales son, por ejemplo, una mayor resistencia frente al desgaste, una gran tolerancia a la presencia de agua y una elevada densidad aparente. No obstante, también presentan bastantes inconvenientes, entre los que destacan: cinética de reacción lenta, requerimiento energético elevado para su regeneración, dificultades a la hora de controlar el calor desprendido en las reacciones, intolerancia frente a las impurezas que pueda haber presentes en la corriente gaseosa y carencia total de estabilidad a largo plazo [26]. Además, algunos contaminantes que pueden estar presentes en la corriente gaseosa como SO_2 y HCl pueden reaccionar irreversiblemente por ejemplo con el carbonato sódico (Na_2CO_3), con la consiguiente reducción en la capacidad de captura de CO_2 que ello supondría [39].

Diversos autores han estudiado este tipo de compuestos. Uno de los más empleados es el anteriormente mencionado carbonato sódico. Las reacciones que tendrían lugar durante la captura de CO_2 se presentan a continuación [47]:



$$\Delta H_r^0 = -135 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r^0 = -82 \text{ kJ/mol}$$

La capacidad de captura teórica para el compuesto estudiado sería de $9,43 \text{ mol } CO_2/\text{kg}$ adsorbente en la primera reacción y de $5,66 \text{ mol } CO_2/\text{kg}$ adsorbente en la segunda. Ambas

reacciones son reversibles y altamente exotérmicas así es que la gestión de esa energía es un factor muy a tener en cuenta en cada aplicación particular.

También se han estudiado adsorbentes basados en K_2CO_3 , mostrando resultados bastante similares [48].

3.1.1.5 Adsorbentes sólidos basados en aminas

Como ya se ha mencionado anteriormente, el método más empleado hasta el momento para la captura de CO_2 en precombustión es la absorción química con aminas, y, más concretamente, mediante monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA). Asimismo, ya se ha hablado también de los problemas asociados al uso de las mismas. Es por ello que, para evitarlos, los esfuerzos se han centrado en preparar adsorbentes sólidos basados en aminas inmovilizando las aminas orgánicas en materiales soporte [49, 50].

Comparados con las soluciones acuosas de aminas, los adsorbentes sólidos basados en las mismas implican un menor coste, un buen funcionamiento a presiones inferiores y un requerimiento de energía muy inferior para regenerarlos [51]. Estos adsorbentes presentan además una selectividad y cinéticas de reacción elevadas y una gran tolerancia a la presencia de agua. De hecho ésta promueve su capacidad para capturar CO_2 mediante la formación de carbonatos y bicarbonatos [39].

Sin embargo y aunque su coste y requerimiento energético para su regeneración sean inferiores a los de las aminas líquidas, lo cierto es que estos dos parámetros junto con su susceptibilidad ante la presencia de impurezas en el gas a tratar y su degradación a temperaturas elevadas (generalmente $>100^\circ C$) son las principales desventajas de este tipo de materiales [26].

Se han probado muy diversas aminas sólidas para la captura de CO_2 (alcanolaminas, mono-, di- y triaminosilanos, aminopolímeros como polietilenimina (PEI), etc.) [39]. Así, por ejemplo, con la triaminosilano/SBA-15 se han alcanzado capacidades de captura de hasta 2,7 mol de CO_2 /kg a $P=1$ bar y $T=60^\circ C$ [52] y con la denominada TRI-PE-MCM-41, basada en la tetraetilenopentamina (TEPA) con MSF, un tipo de silica, se han llegado a alcanzar capacidades de captura de hasta 4,5 mol de CO_2 /kg a $P=1$ bar y $T=75^\circ C$ [53].

3.1.1.6 Adsorbentes de sílica

Los materiales adsorbentes basados en sílica mesoporosa presentan una elevada área superficial, un elevado volumen de poro, un tamaño de poro ajustable y una buena estabilidad mecánica [54]. Además, presentan una cinética muy rápida, buena selectividad y una baja energía de regeneración. Estos materiales incluyen las familias de M41S, SBA-n y AMS [26].

Presentan una elevada capacidad de captura a presiones elevadas (con valores que pueden llegar a alcanzar los 9 mol CO₂/kg adsorbente a P≈45 bar), a temperatura ambiente y en condiciones secas [55].

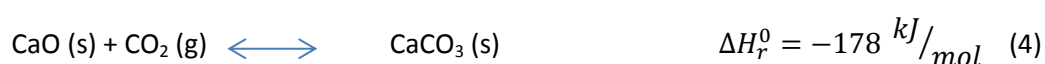
El principal reto asociado al uso de estos materiales radica en su baja estabilidad hidrotérmica debido a la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si [26].

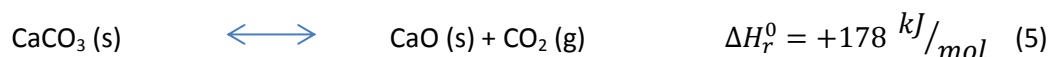
Aunque los materiales presentados hasta el momento arrojan valores muy esperanzadores para la captura de CO₂, lo cierto es que la reacción water gas shift mejorada por adsorción se lleva a cabo a T=300°C-500°C, P= 20-30 bar y presencia de vapor [34, 56] con objeto de garantizar la conversión selectiva de CO a CO₂ e H₂ evitando reacciones secundarias no deseadas por lo que, dados los intervalos de temperatura que requieren estos materiales para optimizar su funcionamiento en términos de captura de CO₂, no son los más apropiados para la misma en procesos SEWGS. Es por ello que a continuación se presentan los diferentes materiales que podrían emplearse para la captura de CO₂ a temperaturas elevadas.

3.1.2 Materiales adsorbentes de alta temperatura (>400°C)

3.1.2.1 Materiales adsorbentes basados en óxidos metálicos

De entre todos los óxidos metálicos, el óxido de calcio (CaO) ha sido el más estudiado para la captura de CO₂. El uso de este compuesto presenta muchas ventajas como pueden ser su elevada reactividad con el CO₂, su alta capacidad de captura y su bajo coste. La reacción reversible entre el CaO y el CO₂ presenta un gran potencial para la captura de CO₂ tanto en sistemas en precombustión como en postcombustión mediante los denominados ciclos de carbonatación/calcinación. La reacción de carbonatación del CaO tiene lugar a 600°C-700°C y la reacción inversa de calcinación del CaCO₃ tiene lugar por encima de los 900°C [39]. Dichas reacciones se presentan a continuación [26]:





Tal y como se observa en la reacción 4, la reacción de carbonatación es extremadamente exotérmica, por lo que es posible recuperar una buena parte de la energía liberada durante la captura, generando así vapor y produciendo una potencia adicional que permitiría reducir la penalización energética asociada a la implantación de este sistema de captura de CO_2 . Dicha penalización energética está fundamentalmente asociada al aporte de energía necesario en el calcinador y constituye uno de los principales hándicaps en el empleo de esta tecnología [57].

El mayor problema que presentan estos materiales adsorbentes radica en la pérdida de la reversibilidad de la reacción de carbonatación y con ello de su capacidad de captura de CO_2 debido a la sinterización de las partículas del adsorbente [26, 39]. Es por ello que, aunque atendiendo a la estequiometría y a la eficiencia de la reacción al óxido de calcio le corresponderían capacidades de captura próximas a 18 mol CO_2 /kg adsorbente, lo cierto es que las capacidades alcanzadas en la actualidad son más bajas. Aunque tras los primeros ciclos de carbonatación dichos valores pueden alcanzar valores próximos a 15 mol CO_2 /kg adsorbente, estos valores decrecen rápidamente conforme se incrementa el número de ciclos [58, 59].

Otro inconveniente es que el SO_2 también reacciona con el óxido de calcio, formándose CaSO_4 en el intervalo de temperaturas de entre 650°C-700°C disminuyendo así la capacidad de captura de CO_2 del adsorbente en aquellos procesos donde el SO_2 esté presente [26].

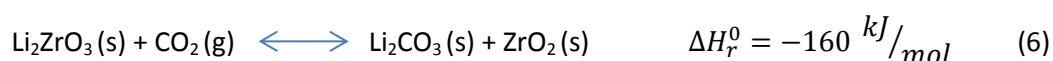
No obstante el uso de la carbonatación del óxido de calcio junto con un paso de calcinación para obtener CO_2 puro es la base de numerosos sistemas para la captura de CO_2 a elevadas temperaturas (sistema carbonatación-calcinación). Dicho sistema ha mostrado su eficacia ante más de 500 ciclos manteniendo una conversión residual de entre un 7-8% molar ($\approx 1,6$ mol CO_2 /kg adsorbente) a $P=10$ bar y T carbonatación=650°C [58].

3.1.2.2 Materiales adsorbentes basados en cerámicas alcalinas

La unión entre ciertos metales alcalinos (Li, Na, K, etc.) con materiales cerámicos permite la obtención de otro tipo de materiales adsorbentes de CO_2 de alta temperatura. Se trata básicamente de óxidos binarios conteniendo un elemento alcalino [26].

Durante los últimos años, se han estudiado los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6), los silicatos de litio (Li_4SiO_4 , Li_8SiO_6 y Li_2SiO_3), el aluminato de litio (Li_5AlO_4), el cuprato de litio (Li_2CuO_2), la ferrita de litio (LiFeO_2), el titanato de litio (Li_4TiO_4) y cerámicas sódicas (NaZrO_3 , Na_2SiO_3 , Na_2TiO_3). Estos materiales presentan diversas dificultades asociadas a su uso como pueden ser su dificultad de regeneración, su inestabilidad, sus expansiones en volumen durante el proceso de adsorción o su elevado coste. Sin embargo, presentan características muy prometedoras como pueden ser su alta selectividad hacia el CO_2 o el incremento en su capacidad de captura en presencia de vapor.

De entre ellos, destaca el material Li_2ZrO_3 . Este material presenta un gran potencial dada su elevada capacidad de captura máxima teórica (aproximadamente un 28% en peso en el intervalo de temperaturas de entre 400°C - 600°C , lo que supone unos 6 mol CO_2 /kg adsorbente) así como un mínimo cambio de volumen durante los ciclos de adsorción y desorción. La reacción que tiene lugar y que es posible gracias a la movilidad del litio en las cerámicas, se describe a continuación [26, 39].



La reacción inversa generalmente ocurre a temperaturas de entre 750°C - 800°C . El principal obstáculo para la aplicación de este material adsorbente es la limitación causada por la cinética de la reacción.

Además de los circonatos, también ha sido bastante estudiado el Li_4SiO_4 . Su reacción con el CO_2 se produce a temperaturas de entre 450°C - 650°C y da como resultado Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 . Sin embargo, la reacción entre Li_2SiO_3 y el CO_2 no está termodinámicamente favorecida en ese intervalo de temperaturas. La capacidad de captura máxima teórica que es capaz de alcanzar este material en ese intervalo de temperaturas es de aproximadamente un 36% en peso (unos 8 mol CO_2 /kg adsorbente) [26].

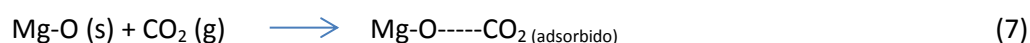
Los materiales adsorbentes de alta temperatura presentados hasta el momento podrían emplearse en condiciones de reacción water gas shift mejorada por adsorción. No obstante dadas las condiciones en las que se llevará a cabo dicho proceso en este trabajo de investigación ($T=300^\circ\text{C}$ - 350°C , $P=13$ - 15 bar y presencia de vapor) interesa el empleo de materiales adsorbentes cuya temperatura óptima de captura de CO_2 se encuentre en dicho intervalo con objeto de minimizar lo máximo posible los requerimientos energéticos del proceso. La selección de tales condiciones será ampliamente detallada tanto en las Publicaciones como en la Discusión Integradora del presente documento.

3.2 Materiales adsorbentes de CO₂ a temperaturas intermedias (200°C-400°C)

3.2.1 Principales características

3.2.1.1 Materiales adsorbentes basados en óxido de magnesio (MgO). Dolomitas.

La aplicación del óxido de magnesio (MgO) como adsorbente de CO₂ a temperaturas moderadas se basa fundamentalmente en la interacción de las moléculas ácidas de CO₂ con los grupos O²⁻ básicos del MgO presentes en el medio, tal y como muestra la reacción 7 [26]:



No obstante, el tipo de complejos formados dependerá fundamentalmente de las condiciones de adsorción y de la estructura superficial del sólido. Los compuestos que se pueden formar se dividen fundamentalmente en carbonatos uni- y bidentados y bicarbonatos. Generalmente a bajas temperaturas tiene lugar una fisisorción rápida que implica la formación mayoritaria de carbonatos unidentados. A temperaturas superiores, tiene lugar una quimisorción que implica la formación de carbonatos bidentados [60-62].

El MgO puede obtenerse a partir de un buen número de minerales naturales entre los cuales destacan la magnesita (MgCO₃) la dolomita (MgCa(CO₃)₂) y la sepiolita (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O), con el bajo coste y las ventajas que ello implica. Además, puede regenerarse fácilmente usando TSA a temperaturas próximas a 375°C y presenta una selectividad hacia el CO₂ elevada en presencia de vapor [26].

A día de hoy la aplicación de estos materiales está bastante limitada debido fundamentalmente a su capacidad de captura moderada hacia el CO₂, a su pobre estabilidad térmica durante el proceso de regeneración y a la extremadamente lenta cinética de la reacción. Los valores de capacidad de captura de CO₂ obtenidos con este adsorbente a P=1 bar y temperaturas intermedias (entre 200°C-400°C) documentados son inferiores a 0,5 mol de CO₂/kg adsorbente [63, 64], mostrando una afinidad prácticamente nula hacia dicho compuesto incluso a presiones elevadas [65].

La baja capacidad de adsorción mostrada por estos compuestos se debe fundamentalmente a la baja relación área/volumen de su superficie y a la formación de capas de carbonatos en su superficie. No obstante gracias al mucho menor requerimiento energético necesario para su regeneración con respecto al CaO, sus precursores abundantes y baratos y los avances que se están haciendo en la actualidad en su investigación hacen que su estudio

como material adsorbente a temperaturas intermedias esté adquiriendo una mayor relevancia [26].

Tal y como se ha mencionado previamente, el óxido de magnesio puede obtenerse de muy diversos minerales. Precisamente una de las principales fuentes de magnesio en la naturaleza son las conocidas dolomitas, minerales carbonatados procedentes de la sustitución e intercambio iónico de un catión Ca^{2+} por otro catión Mg^{2+} en los carbonatos cálcicos. Su estructura, al igual que en éstos, está constituida por capas de carbonatos intercaladas con capas de los cationes presentes en la estructura. Se trata por tanto de minerales compuestos por carbonatos mixtos de magnesio y calcio con una media de aproximadamente un 45% en peso de MgO . Su fórmula ideal es $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, si bien ocasionalmente uno de los dos cationes puede encontrarse en una cantidad ligeramente superior al otro. Asimismo pueden encontrarse presentes en su estructura pequeñas cantidades de hierro o manganeso [66]. Se trata de un mineral que ocupa aproximadamente un 2% de la superficie terrestre y que además presenta una elevada resistencia física [65].

La dolomita tiene innumerables aplicaciones industriales, desde los áridos de machaqueo para construcción hasta la industria química básica, pasando por su uso como roca ornamental (mármoles dolomíticos), fabricación de cerámica, vidrio, pinturas, cargas blancas, refractarios, como fundente siderúrgico y como corrector de la acidez de los suelos agrícolas. Precisamente para usos industriales la dolomita aprovecha fundamentalmente su contenido en MgO en buena parte de las aplicaciones que tiene la magnesita.

Hasta el momento, este mineral se ha empleado mayoritariamente como fuente de óxido de calcio en procesos de captura de CO_2 , SO_x y H_2S [67, 68], siendo para ello calcinando a temperaturas superiores a 800°C .

El hecho de que la dolomita medio calcinada permita el empleo del MgO para la captura de CO_2 ha hecho que, en los últimos años, también se haya estudiado esta opción para la captura. No obstante, la temperatura en la que se obtiene dolomita medio calcinada no está clara. Este hecho se tratará con mayor profundidad en el epígrafe 3.2.2.1 de la presente Introducción.

3.2.1.2 Alúmina

Este tipo de materiales presenta tanto adsorción física hacia el CO₂ a temperaturas bajas como adsorción química hacia el mismo a temperaturas elevadas [69]. Es por ello que han sido estudiados como adsorbentes para su captura tanto a temperaturas bajas en procesos postcombustión [70] como a temperaturas intermedias (hasta 400°C) [69, 71].

Algunas ventajas del empleo de estos materiales para la captura de CO₂ son su bajo coste, su bajo requerimiento de vapor, su buena estabilidad mecánica y su elevada estabilidad térmica. Sin embargo, dado su carácter ácido, las capacidades de captura mostradas cuando se emplean solos (valores próximos a 0,30 mol de CO₂/kg adsorbente a P=1 bar y T=300°C, [71]) no son competitivas con las mostradas por los materiales desarrollados hasta el momento por lo que, dadas sus buenas propiedades como material soporte, se emplean generalmente para tal fin con óxidos metálicos básicos o carbonatos [26].

3.2.1.3 Hidrotalcitas

La hidrotalcita, mineral natural de color blanco con fórmula $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, que, cuando son sintéticos, se llaman hidróxidos dobles laminares. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. De hecho, un buen número de compañías químicas como BASF, SASOL, Clariant etc., producen al año miles de toneladas [26]. Algunas de las principales aplicaciones de estos materiales incluyen: catálisis básica, intercambiadores aniónicos, estabilizadores en la producción de polímeros, medicina (por ejemplo como antiácido) y como adsorbentes [72].

La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que los representa es: $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{n/x}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, en donde $\text{M(II)} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, etc., $\text{M(III)} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$, etc., $\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}, \text{Cl}^-, (\text{NO}_3)^-, (\text{SO}_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc.

Para comprender bien la estructura de la hidrotalcita hay que tener presente la estructura de la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, en la cual el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros están dispuestos de tal manera que comparten sus caras formando láminas bidimensionales que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. Si alguna fracción de cationes Mg^{2+} se sustituyen por cationes Al^{3+} , se forma

la hidrotalcita. A consecuencia de esta sustitución se genera una carga residual positiva, por lo que en la región interlaminar se depositan aniones que compensan la carga y moléculas de agua que estabilizan la estructura. El catión trivalente siempre se encontrará en menor cantidad que el divalente por lo que la carga residual de aquellos, obliga a que se distribuyan entre los divalentes y a que no puedan estar muy cerca entre ellos por la repulsión electrostática (regla de Lowestein).

La Figura 4 muestra la estructura de un hidróxido doble laminar, constituido por unidades octaédricas que comparten vértices con tres octaedros contiguos formando una lámina bidimensional.

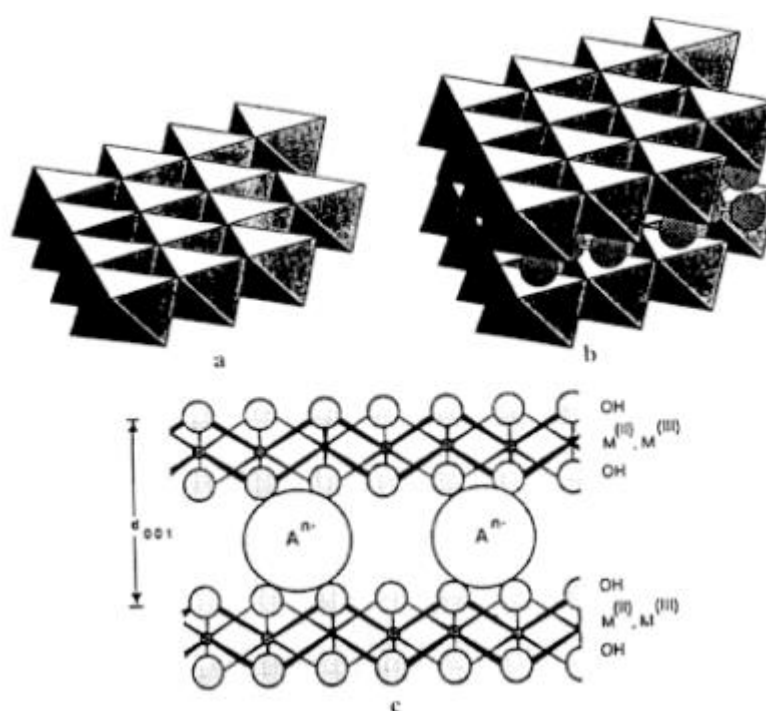


Figura 4. Estructura de un hidróxido doble laminar con fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$: a) red tipo brucita, b) red tipo hidrotalcita y c) esquema de red de la hidrotalcita.

Generalmente se establece que el valor que debe alcanzar x para que se obtenga un material tipo hidrotalcita está en el intervalo 0,2–0,33 [73, 74], ya que para valores fuera de este intervalo se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita. Otros autores han encontrado que este intervalo es 0,25–0,4 [75].

Tanto los cationes de la hidrotalcita como el anión interlaminar pueden ser sustituidos por otros elementos, algo que será tratado con una mayor profundidad en apartados posteriores de esta Introducción. Dichas sustituciones provocan una serie de variaciones en la

estructura de este material. Es por ello que es muy importante definir una serie de parámetros estructurales de los materiales tipo hidrotalcita que se verán afectados ante tales cambios y que serán importantes a la hora de entender las modificaciones que en su comportamiento tendrán lugar cuando tales sustituciones se llevan a cabo. En la Figura 5 se muestran representados algunos de esos parámetros.

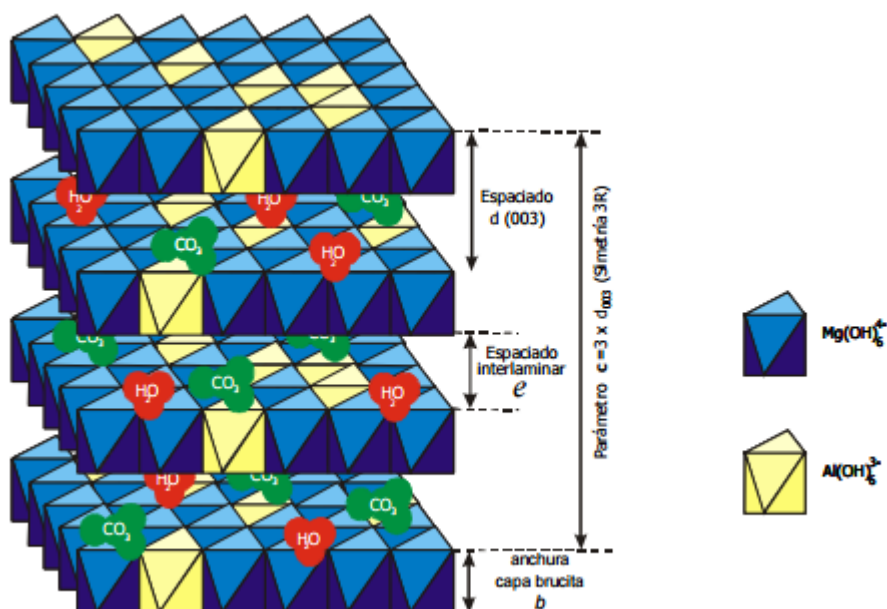


Figura 5. Estructura tridimensional de una hidrotalcita.

El parámetro a define la distancia entre cationes en una misma lámina y su valor es función de la naturaleza del catión y por lo tanto depende del radio iónico y de la relación M^{2+}/M^{3+} . El parámetro c define la distancia del espacio interlaminar y depende de la secuencia de apilamiento de las láminas; c es función del tamaño del anión y para algunos aniones del grado de hidratación. El parámetro b define el ancho de la capa de brucita.

Los parámetros de la celda unidad se definen en función de los planos (003) y (110).

$$a = 2 \cdot d_{110}$$

$$c = 3 \cdot d_{003}$$

El primero de estos planos, (003), define la distancia del espaciado interlaminar y el plano (110) determina la distancia entre cationes dentro de una lámina. Estos planos se obtienen a partir de los picos correspondientes del difractograma de estos materiales. En la Figura 6 se muestra el difractograma típico de una hidrotalcita donde se indican los planos que corresponden a cada pico del difractograma.

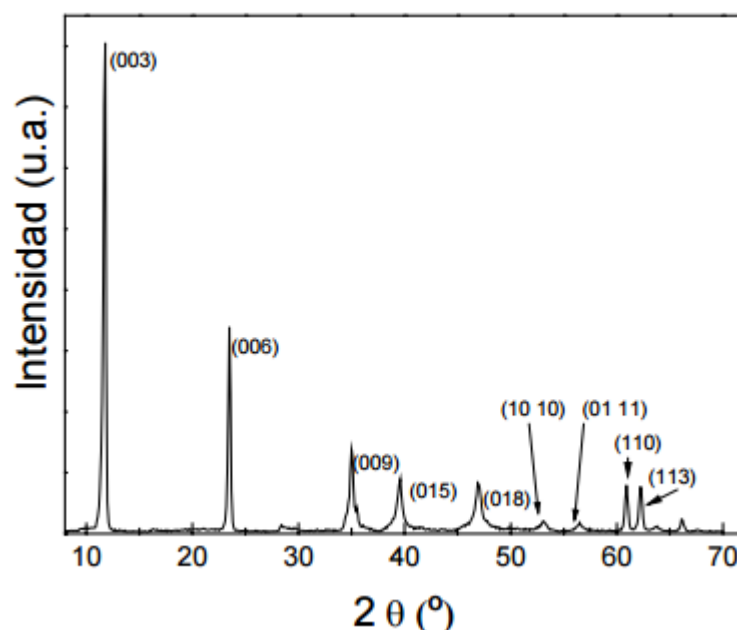


Figura 6. Espectro de difracción de rayos X de una hidrotalcita patrón. Se indican los planos que corresponden a cada pico del difractograma.

Generalmente se establece que el proceso de adsorción de CO_2 desarrollado por estos materiales tiene lugar en dos pasos: uno de ellos basado en una captura rápida del CO_2 gaseoso en los centros básicos presentes en la superficie del material y otro consistente en una adsorción de cinética lenta/intermedia. En apartados posteriores de la presente Introducción se hablará de este tema con mayor profundidad.

La hidrotalcita más comúnmente usada para la captura de CO_2 a temperaturas intermedias es aquella del tipo $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ debido a algunas de sus características como capacidad de adsorción, cinética elevada, estabilidad cíclica hidrotérmica y facilidad de preparación frente a otros materiales de este tipo [26]. A lo largo de este trabajo se hará referencia a este compuesto como Mg-Al-CO_3 .

No obstante las hidrotalcitas como tal no son buenos materiales adsorbentes de CO_2 debido básicamente a sus pobres propiedades básicas, por lo que requieren de un tratamiento térmico previo a la captura. Las capacidades de captura de estos compuestos a temperaturas intermedias y presión atmosférica generalmente se documentan como próximas a 0,1 mol de CO_2 /kg adsorbente [21, 76].

Al tratarse el CO_2 de un gas ácido, la capacidad de captura de los materiales adsorbentes está fuertemente influenciada por sus propiedades básicas. El número y la fuerza de los sitios básicos presentes en dichos materiales está estrechamente relacionado con factores como el pretratamiento térmico al que se sometan (dolomitas e hidrotalcitas), el

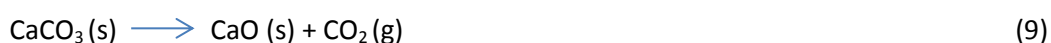
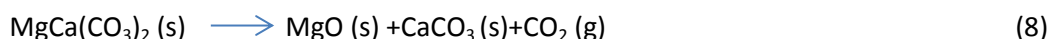
método por el que son sintetizados y su composición química (especialmente en el caso de las hidrotalcitas) [26]. Es por ello que a continuación se tratarán cada uno de estos puntos por separado para así tratar de establecer tanto las condiciones óptimas para la captura de CO₂ como la influencia que cada uno de ellos puede ejercer en la misma para los materiales estudiados.

3.2.2 Modificación de las propiedades básicas

3.2.2.1 Tratamiento térmico

❖ Dolomitas

A la hora de emplear materiales dolomíticos es muy importante el control exhaustivo de la temperatura y duración de la calcinación así como la atmósfera de la misma. El mecanismo exacto de calcinación de estos materiales todavía no se ha establecido exactamente, pero todo parece indicar que el proceso, cuando tiene lugar en atmósfera de aire o de CO₂, tendría lugar en los siguientes pasos [77, 78]:



Generalmente el producto de la descomposición parcial de la dolomita, (comúnmente denominado dolomita medio calcinada), contiene carbonato cálcico (CaCO₃) y óxido de magnesio (MgO), tal y como se muestra en la reacción número 8, y conlleva un incremento bastante significativo tanto en el área específica como en el volumen de poro del material [66]. Algunos autores establecen que esta descomposición tiene lugar a T=800°C. No obstante y tal y como se ha mencionado con anterioridad, la temperatura en la que se obtiene dolomita medio calcinada no está clara. Otros autores señalan que ésta se obtiene a T≈500°C y que esta temperatura no debería sobrepasarse durante el proceso de calcinación debido fundamentalmente a la formación de aglomeraciones o sinterización de las partículas existentes, con la consiguiente pérdida de reactividad de las mismas [65].

Recientemente se ha mostrado que la adición de NaNO₃ a las dolomitas permitiría bajar su temperatura de activación, esto es, la temperatura en la que se produce la primera descomposición del carbonato de magnesio (MgCO₃) [79].

❖ Hidrotalcitas

Estos materiales se someten a un tratamiento térmico previo con el fin de obtener una solución de óxidos mixtos amorfos que presentan las propiedades de una base sólida de Lewis [26, 75].

Las transiciones que tienen lugar en el paso de las hidrotalcitas a los óxidos mixtos dependen de muchos factores como la naturaleza y las cantidades relativas de los cationes, el tipo de aniones, la cristalinidad, el método de síntesis y la atmósfera de calcinación en caso de haber cationes de valencia variable como Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , etc. Por ejemplo, la temperatura de la eliminación del anión se produce a 200°C para los bromatos y a temperaturas próximas a los 900°C en el caso de los sulfatos [75].

Los óxidos mixtos derivados del tratamiento térmico de las hidrotalcitas presentan propiedades muy interesantes con una gran importancia potencial para la captura de CO_2 dadas sus características básicas, sus elevadas áreas específicas, resistencia a la sinterización (y por tanto estables a los tratamientos térmicos) y efecto memoria.

El efecto memoria de las hidrotalcitas es una característica fundamental de estos materiales por el cual pueden recuperar su estructura original a partir de los óxidos mixtos derivados de su descomposición térmica y en presencia de vapor y CO_2 , capturando así este último.

Los mecanismos tanto de su descomposición en óxidos mixtos como la recomposición de su estructura en presencia de vapor de agua y a temperatura ambiente han sido estudiados por diversos autores [80, 81]. Sin embargo no existen estudios en los que se establezca que dicha recomposición de la estructura se pueda alcanzar a temperaturas elevadas.

Algunos autores han mostrado la reconstrucción paulatina de la estructura de la hidrotalcita a partir de los óxidos mixtos derivados de su calcinación cuando la muestra se enfría en N_2 a temperaturas próximas a 25°C - 30°C y se pone en contacto con agua (2% v/v). Atendiendo a la caracterización de las muestras por DRX, la reaparición completa de la estructura de la hidrotalcita se observó tras aproximadamente 21 h. Dicho proceso se realizó en una única etapa consistente en el paso de óxidos mixtos a meixnerita (estructura análoga a la hidrotalcita pero con aniones OH^- en el espacio interlaminar en lugar de carbonatos que aparece cuando existe un déficit de CO_2 respecto al H_2O en el medio) [80]. Dichos autores también han señalado que la reconstrucción de dicha estructura a temperaturas ligeramente superiores a la ambiental ($\approx 50^{\circ}\text{C}$) no ha sido posible, lo cual establecen podría deberse a las

limitaciones que pueda tener el material a esas temperaturas para adsorber el agua en su superficie.

Otros autores han afirmado que dicha reconstrucción sólo será completa si la calcinación del material se ha producido a temperaturas bajas [75]. Dantas y col. [82] han establecido que estos materiales pierden la capacidad de regenerar su estructura original cuando se han sometido a tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 600°C, momento en el que los grupos hidroxilo se han descompuesto totalmente y los óxidos presentes en el medio producen fases cristalinas muy estables. No obstante la temperatura por encima de la cual sucedería esto variará en función de los cationes presentes en cada muestra.

Una vez establecida la importancia del efecto memoria de estos materiales, cabe mencionar que, al someter a las hidrotalcitas a tratamiento térmico con objeto de obtener una mezcla de óxidos mixtos se reordena su estructura y se pone de manifiesto la basicidad debida a tres tipos de centros:

- Grupos hidroxilos terminales (OH^-).
- Pares ácido – base (O^{2-} - M^+). En este caso el anión O^{2-} sería el centro básico y el catión M^+ el centro ácido.
- Oxígenos terminales: O^{2-} .

Es decir, al calcar las hidrotalcitas se incrementa sensiblemente el número de átomos de oxígeno localizados en los bordes y esquinas de los planos cristalográficos y, por ende, con un número de coordinación inferior. Como el nivel de energía del oxígeno superficial se incrementa al disminuir su número de coordinación, en dichos bordes y esquinas se reduce el salto de energía entre los aniones O^{2-} y el CO_2 , de modo que que se produzca una transferencia de carga entre ambos es más probable en las hidrotalcitas calcinadas que por ejemplo en óxidos puros como el MgO . De hecho, la fuerza de los sitios básicos en las hidrotalcitas calcinadas a 600°C es 150 veces mayor que en el caso de MgO puro [75].

No obstante es importante destacar que los centros básicos de los sólidos varían en número y naturaleza a cada temperatura de calcinación, de manera que se puede afirmar que cada reacción está relacionada con una temperatura de calcinación óptima que se deberá estudiar en cada aplicación [75].

En lo referente a la captura de CO_2 por parte de hidrotalcitas del tipo Mg-Al-CO_3 , generalmente se establecen temperaturas de pretratamiento superiores a los 400°C [83, 84],

siendo el intervalo de entre 500°C-700°C el considerado como óptimo ya que es en el que se descomponen tanto los grupos hidroxilo como los carbonato, liberando así el CO_2 y H_2O presentes en la estructura de la hidrotalcita pero sin formar espinela (óxido mixto de magnesio y aluminio (MgAl_2O_4)) de estructura irreversible en el intervalo de temperaturas estudiado cuya obtención supondría una merma considerable en la capacidad de captura de los materiales utilizados al impedir el empleo de los iones magnesio y aluminio para la captura). La aparición de dicha estructura supone además un descenso brusco en el área superficial de la muestra [75, 85]. El tratamiento térmico de estos materiales a temperaturas de entre 400°C-600°C ha sido ampliamente estudiado [76, 86, 87], si bien también existen trabajos donde la calcinación se realiza a 700°C [87, 88].

Para entender la temperatura de calcinación óptima de estos materiales conviene conocer el análisis termogravimétrico de los mismos. La Figura 7 muestra el perfil termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA) típicos para hidrotalcitas Mg-Al- CO_3 . En el eje de abscisas se representa la temperatura y en el de ordenadas la pérdida de masa (TG) y la derivada de la pérdida de masa (DTA).

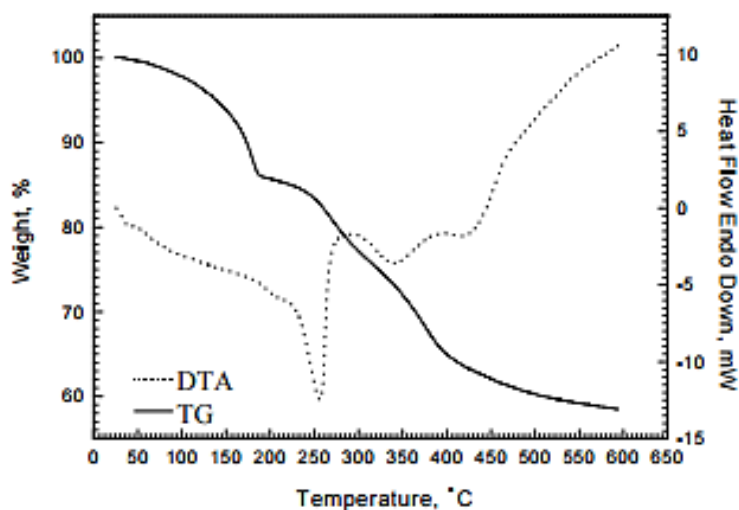


Figura 7. TG/DTA para una hidrotalcita del tipo Mg-Al- CO_3 [89].

Si bien existen divergencias en cuanto a las temperaturas exactas a las que ocurre cada proceso lo cierto es que, en general, todas las hidrotalcitas presentan cuatro pasos fundamentales en su proceso de descomposición térmica, tal y como se aprecia en la Figura 7. En una primera región tiene lugar la pérdida del agua hasta 190°C ($\approx 70^\circ\text{C}$ -190°C). El material retiene su estructura laminar y su espacio interlaminar decrece aproximadamente hasta un 10% debido a la pérdida del agua interlaminar [83, 90]. No existe un incremento sustancial

importante en el área superficial o en el volumen de poro hasta los 200°C. En la segunda ($\approx 190^\circ\text{C}$ - 300°C) y tercera etapas ($\approx 300^\circ\text{C}$ - 405°C), la descomposición térmica de estos materiales muestra picos endotérmicos que se corresponden con la pérdida de los grupos OH^- unidos al Al^{3+} y Mg^{2+} respectivamente. El grupo OH^- asociado a los iones aluminio se pierde primero, entre los 190°C y los 300°C aproximadamente y los grupos OH^- asociados al magnesio, a temperaturas de entre 300°C - 405°C [89]. Finalmente, la descarbonatación de la estructura se observa aproximadamente entre 400°C - 580°C [89] o hasta los 700°C , dependiendo de los autores [91, 92]. Entre 600°C - 900°C tendría lugar la migración de los iones aluminio para la formación de espinela (MgAl_2O_4) [83, 93]. La temperatura exacta a la que ocurrirán estos fenómenos dependerá de múltiples factores como el método de preparación de la hidrotalcita considerada, la relación Mg/Al presente en la misma o la presencia de agentes promotores [75].

Generalmente la estructura en 3D amorfa resultante presenta un área superficial mayor y un volumen de poro mayor que la hidrotalcita original [75, 83].

La Figura 8 muestra la evolución de la estructura de una hidrotalcita Mg-Al- CO_3 en función de la temperatura.

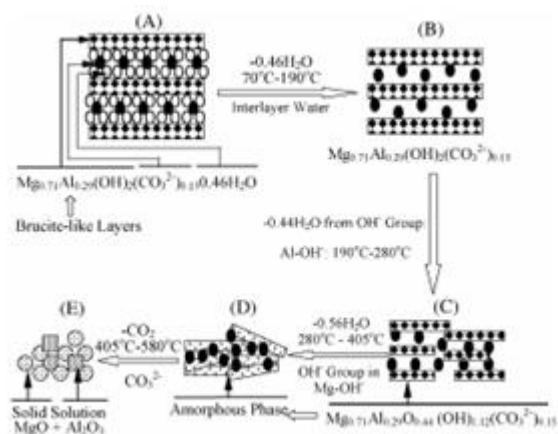


Figura 8. Evolución de la estructura de una hidrotalcita Mg-Al- CO_3 en función de la temperatura [89].

Una vez sabido esto es totalmente comprensible que la temperatura de calcinación de la hidrotalcita afecte severamente a la capacidad de captura de CO_2 de la misma, ya que ésta presenta características estructurales completamente diferentes en función de la temperatura de pretratamiento a la que es sometida. La temperatura óptima de calcinación en cada caso se debe presumiblemente a la combinación ideal entre la superficie específica y los sitios básicos presentes en el material [94].

3.2.2.2 Influencia de la composición química

❖ Hidrotalcitas

Las propiedades básicas de las hidrotalcitas Mg-Al-CO_3 y por tanto sus propiedades como material adsorbente de CO_2 están ampliamente influenciadas por la relación Mg/Al presente en su estructura.

En primer lugar hay que tener en cuenta que la relación Mg/Al influye en gran medida tanto en la intensidad como en la posición en lo que a temperatura se refiere de los picos endotérmicos presentes en el análisis térmico diferencial de estos materiales. Diversos autores señalan que, conforme disminuye la relación Mg/Al los picos resultantes del análisis termogravimétrico de estos materiales se desplazan a temperaturas superiores que aquellos con una relación Mg/Al mayor. Esto es debido fundamentalmente a que a valores inferiores de la relación Mg/Al la hidrotalcita correspondiente contendrá una mayor cantidad de carbonatos para así compensar la densidad de carga positiva generada por la mayor presencia del catión trivalente (es decir, Al^{3+}) [81, 93].

Por otra parte, en función de la relación Mg/Al también se establecen diferencias notables entre los análisis por difracción de rayos X de las muestras ya que a medida que se aumenta el contenido en aluminio, también lo hace la anchura de las reflexiones correspondientes a la fase hidrotalcita. Esto puede ser debido a una peor cristalización de dicha fase ya que también disminuye la intensidad de los picos. Por tanto se podría afirmar que a mayor contenido de aluminio, menos favorecida está la formación de la fase hidrotalcita [81]. Al aumentar el contenido en aluminio se produce por tanto un descenso en el espacio interlamilar (medido a partir de la intensidad del pico $d003$), al crearse un mayor número de fuerzas electrostáticas motivadas por la carga positiva del aluminio [37, 95].

Sharma y col. [84] han observado disminuciones en la intensidad del pico $d003$ de $7,78 \text{ \AA}$ a $7,62 \text{ \AA}$ cuando el contenido en aluminio se incrementa de un 25% a un 37% molar. También han constatado que ante dicho incremento se produce una variación significativa en los parámetros de red, esto es, a y c , siendo generalmente inferiores al incrementarse el contenido en aluminio debido al menor tamaño del mismo respecto al magnesio.

La superficie específica de este tipo de compuestos también se ve claramente afectada por la relación Mg/Al . Dicho parámetro es superior en la alúmina, inferior en el MgO e intermedia en los compuestos tipo hidrotalcita, variando por tanto éste en función de la

relación Mg/Al pero también de otros factores como pueden ser la cantidad y tipo de agente dopante añadido en las mismas [85]. La presencia de una cantidad de aluminio mayor en la estructura y por tanto de carbonatos generalmente supone un incremento en el área superficial debido a la elución de estos grupos durante la descomposición de estos materiales [75].

La adición de aluminio supone por tanto un aumento en la densidad de carga positiva de las hidrotalcitas, lo que es favorable para la captura de CO₂ (dada la necesidad de una mayor cantidad de aniones carbonato para compensar dicha carga positiva). No obstante la disminución del espacio interlaminar motivada por el incremento de la presencia de dicho elemento va en detrimento de dicha captura al disminuir el número de sitios básicos disponibles para realizar su captura. Es por ello que generalmente se establece que existe una cantidad de aluminio óptima a añadir en estos materiales para maximizar su capacidad de captura de CO₂.

Di Cosimo y col. [95] han establecido la relación $5 > \text{Mg/Al} > 1$ como óptima, ya que es en este punto cuando la densidad de sitios básicos (y en concreto de aquellos con basicidad baja e intermedia) se incrementa debido a la colocación de iones aluminio en la red de MgO que crea defectos superficiales destinados a compensar el exceso de carga positiva generada, de modo que los oxígenos adyacentes se convierten en insaturados, requiriéndose densidades mucho más altas de aniones carbonato y por tanto de CO₂ para compensar la carga positiva generada en la capa de brucita. Básicamente lo que ocurre es que el incremento de la densidad de carga positiva en el sistema conlleva un incremento en la basicidad del material y con ello a la capacidad de captura de CO₂ por parte de estos materiales mediante quimisorción [84].

Sharma y col. [84] han establecido una relación Mg/Al=1,7:1 como óptima cuando la captura de CO₂ se lleva a cabo entre 30°C y 60°C. En la bibliografía se pueden encontrar como valores óptimos de esta relación a aquellos que van desde 1:1 hasta 3:1, siendo el intervalo de temperaturas empleado para la captura muy importante a la hora de determinar dicho óptimo [37, 86, 89].

En lo referente a la captura de CO₂ en condiciones de procesos SEWGS y considerando las hidrotalcitas comerciales dopadas con K₂CO₃ empleadas en el presente trabajo de investigación (K-MG30, K-MG61 y K-MG70, cuyo pretratamiento, relación Mg/Al y porcentaje de agente promotor añadido aparecen indicados en la Tabla 1 de las Publicaciones I y II del presente documento), generalmente se establece que el material K-MG30 (relación Mg/Al=0,5) es aquel que presenta una mayor capacidad de captura de CO₂.

Van selow y col. [96] han afirmado que dicho material presenta una mayor capacidad de captura en ensayos cíclicos (valores en torno al 30% superiores) que aquel con $Mg/Al=3$ (esto es, el denominado K-MG70) a $T=400^{\circ}C$, $P=28$ bar y en presencia de vapor. Otros autores señalan que dicho material (K-MG30) es el que presenta un tiempo de ruptura más tardío en los procesos de captura de CO_2 cuando se estudian los materiales K-MG30, K-MG50, K-MG61 y K-MG70 en condiciones similares a las citadas anteriormente [97]. Conviene aclarar que el material K-MG50, no empleado en este trabajo, presenta una relación molar $Mg/Al=2,5$.

Por último Oliveira y col. [76] han establecido que ese mismo material presenta una mayor capacidad de captura de CO_2 que la alcanzada por los materiales K-MG50 y K-MG70 (valores de 0,76 mol CO_2 /kg de adsorbente frente a 0,60 y 0,50 mol CO_2 /kg de adsorbente respectivamente) a $T=400^{\circ}C$ y $P=2$ bar (presión parcial de CO_2 de 0,4 bar).

3.2.2.3 Métodos de síntesis

❖ Materiales adsorbentes basados en óxido de magnesio (MgO). Dolomitas.

Los principales esfuerzos llevados a cabo en este campo se han encaminado a la obtención de MgO con un tamaño de poro superior. De este modo, el empleo de MgO mesoporoso ha mostrado mejoras sustanciales en lo que a captura de CO_2 , estabilidad cíclica y selectividad se refiere respecto al MgO comercial no poroso existente debido básicamente a su superficie específica superior y a su limitada distribución de tamaño de poro [26, 98]. Otra opción que ha sido estudiada ha sido el uso de composites como $MgO-\gamma-Al_2O_3$. Dicho composite ha mostrado una capacidad de captura próxima a 2,20 mol CO_2 /kg adsorbente cuando la relación molar Mg/Al es 1:1 frente a los valores de capacidades de 0,20 y 0,13 mol CO_2 /kg adsorbente mostrados por el MgO y Al_2O_3 al actuar solos respectivamente en las mismas condiciones ($T=200^{\circ}C$ y presión atmosférica).

Recientemente se ha demostrado la mejora del funcionamiento de MgO en procesos de captura de CO_2 si previamente se ha hidroxilado. El crecimiento de los poros asociado a dicha hidroxilación ha permitido la obtención de valores de captura próximos a 3,3 mol CO_2 /kg adsorbente durante más de 30 ciclos a $T=300^{\circ}C$ y $P=20$ bar [99]. Valores similares de capacidad de captura obtenidos con este tipo de adsorbente ya se habían obtenido previamente a $T=200^{\circ}C$ y presiones próximas a 30 bar [100].

❖ Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas se sintetizan por diversas técnicas en función de la composición requerida. Los principales métodos de síntesis son: precipitación a pH constante, (también llamada coprecipitación para indicar que todos los cationes precipitan simultáneamente en una relación fija para las disoluciones de reactivos), precipitación a pH variable, reacciones de deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción estructural, métodos electroquímicos, reacción de hidrólisis o mediante irradiación por microondas. La coprecipitación es el método más útil para preparar grandes cantidades de materiales así como el más empleado para la síntesis de hidrotalcitas empleadas para procesos de captura de CO₂ [26]. Ésta se puede llevar a cabo en condiciones de sobresaturación baja (pH fijo) o elevada (pH variable); la primera es el método más usado y requiere mecanismos experimentales controlados. Las condiciones más comúnmente utilizadas son: pH: 7-10, temperatura: 60°C-80°C, bajas concentraciones y flujos lentos de reactivos, lavado con agua caliente y secado a temperaturas bajas (120°C) [75, 101].

Las condiciones empleadas en la síntesis de estos materiales influyen mucho en las características de los materiales formados. Así, la morfología y el tamaño de los cristales del producto, factores que influyen en la accesibilidad, área superficial y porosidad del mismo y por tanto en su capacidad de captura de CO₂, se verán fuertemente afectados por las condiciones en las que dicha síntesis se lleve a cabo [72, 73].

Wang y col. [102] por ejemplo, investigaron el efecto del pH en diversas propiedades físicoquímicas de las hidrotalcitas al ser éstas sintetizadas mediante coprecipitación. De este modo se crearon diversas muestras empleando valores de pH comprendidos entre 6,5-14 y se estudió su capacidad de captura de CO₂. Dichos autores concluyeron que el pH debe ser superior a 10 para obtener muestras con capacidades de captura mayores cuando dicha captura se realiza a T=200°C y P=1 bar alimentando con un gas 100% CO₂.

Otros autores han observado por ejemplo que la cristalinidad y por ende la capacidad de captura de CO₂ de estos materiales se incrementa mediante su síntesis por medio de la coprecipitación por el método de sobresaturación baja (pH fijo) cuando las muestras creadas se comparan con aquellas obtenidas mediante coprecipitación por el método de sobresaturación alta (pH variable) [91]. Asimismo, la reversibilidad del material también se vería mejorada al sintetizarla mediante sobresaturación baja.

Numerosos trabajos han estudiado la influencia del método de síntesis en la morfología de estos materiales. Así, por ejemplo, algunos autores han destacado que al incrementarse la temperatura de envejecimiento se incrementaba el tamaño de los cristales de la hidrotalcita considerada desde 35 nm ($T=25^{\circ}\text{C}$) a 300 nm ($T=160^{\circ}\text{C}$) [103]. Otros autores sin embargo sostienen que factores como la temperatura y el procedimiento de envejecimiento de estos materiales tienen una influencia muy limitada en sus parámetros estructurales [75]. Conviene aclarar que el proceso de envejecimiento hace referencia al período de tiempo comprendido entre la formación de un precipitado blanco resultado de la puesta en contacto de las disoluciones de interés y el filtrado del mismo, proceso que tiene lugar a una temperatura y pH determinados y de una duración aproximada de 18 horas.

También existen trabajos de cómo la agitación del precipitado afecta a la cristalinidad y al tamaño de disco de estos materiales. Dichos trabajos establecen que las hidrotalcitas preparadas sin agitación presentan una menor cristalinidad, presentando un tamaño de disco menor (10-13 nm) que cuando las muestras son preparadas con agitación (valores de tamaño de disco de entre 38-51 nm). En dichos trabajos también se establece que tanto la temperatura de adición de las soluciones que coprecipitan como la de secado de las mismas ejercen una elevada influencia en la cristalinidad de las muestras. El secado de los materiales a temperatura ambiente ha mostrado valores de cristalinidad mucho mayores que aquellas donde el proceso de secado se ha realizado a 110°C [84].

Dado que la captura de CO_2 por parte de los materiales presentados depende de sus propiedades básicas, es interesante destacar que el número de sitios básicos presentes en los mismos se pueden controlar modificando su área específica mientras que la fortaleza básica de dichos sitios se puede controlar modificando el número de defectos presentes en su estructura, es decir, modificando el número de oxígenos con número de coordinación bajo presentes en la misma [26].

Con el fin de incrementar la capacidad de captura de CO_2 de los materiales estudiados modificando la fortaleza básica de los sitios básicos presentes en el medio, los principales esfuerzos llevados a cabo hasta el momento se han centrado en la impregnación de los materiales con metales alcalinos. En el caso de las hidrotalcitas otras opciones para la mejora de sus propiedades de captura se basan en la modificación de su composición (sustitución de aniones y/o cationes) y en el empleo de materiales soporte. En el apartado siguiente se detallan los principales trabajos llevados a cabo hasta el momento en cada uno de estos campos.

3.2.3 Métodos empleados para mejorar la capacidad de captura de CO₂

3.2.3.1 Impregnación con agentes promotores

Los agentes promotores se definen como centros básicos fuertes que mejoran significativamente la capacidad de adsorción hacia el CO₂ de los materiales soportes empleados. No obstante dicha mejora dependerá de la naturaleza del soporte y de la cantidad de agente promotor que se añada. Los promotores pueden ser incorporados al material base por medio de un método de impregnación o pueden ser retenidos en el sólido durante su preparación.

Básicamente estos agentes, gracias a su estructura porosa y a su carácter básico, permiten [76, 104]:

- Incrementar el área superficial y la reactividad del adsorbente.
- Aumentar la capacidad de adsorción en el intervalo de temperaturas requerido.

Hasta ahora, los agentes promotores más empleados, son:

- Carbonatos o nitratos de metales alcalinos (K y Cs).
- Metales alcalinos (Na, Li, K) principalmente en forma de hidróxidos.

❖ Materiales adsorbentes basados en óxido de magnesio (MgO). Dolomitas.

Estudios de captura llevados a cabo a temperaturas intermedias (300°C-400°C) con MgO impregnado con K₂CO₃ han mostrado la formación de K₂Mg(CO₃)₂. En dichos estudios se establece asimismo la existencia de un valor óptimo tanto de la relación Mg/K como de la temperatura empleada en la adsorción con objeto de maximizar la capacidad de captura de CO₂ por parte de estos materiales. El hecho de que exista una temperatura óptima en la que se lleva a cabo la adsorción verificaría el carácter químico de la misma. Dichos autores establecen esa temperatura óptima a los 375°C, donde los materiales adsorbentes estudiados presentaban valores de capacidad de captura próximos a 1,80 mol CO₂/kg adsorbente. La formación del compuesto anteriormente mencionado, K₂Mg(CO₃)₂, podría explicar el incremento en la capacidad de captura respecto al adsorbente solo documentada en la bibliografía en condiciones similares (con valores inferiores a 0,50 mol de CO₂/kg de adsorbente tal y como se ha indicado con anterioridad) [105].

De los valores más altos de capacidad de captura observados en la literatura para este compuesto han sido aquellos alcanzados por MgO impregnado con Na_2CO_3 [106], alcanzando valores próximos a 3,4 mol CO_2 /kg adsorbente a temperaturas de entre 300°C-470°C. Mediante la impregnación de MgO con carbonatos de metales alcalinos se han alcanzado capacidades de captura de CO_2 próximas a 9 mol CO_2 /kg adsorbente durante 32 ciclos a temperaturas de entre 300°C-500°C y $\text{PCO}_2=0,7$ bar [107].

Más recientemente Harada y col. [108] han demostrado que la adición de nitratos de metales alcalinos al óxido de magnesio permite la obtención de capacidades de captura próximas a 10 mol/kg. Estos autores establecen que al fundirse el nitrato del metal alcalino añadido a las temperaturas de adsorción empleadas (próximas a $T=300^\circ\text{C}$) existe una elevada concentración de aniones oxígeno que restringe la formación de carbonatos rígidos superficiales facilitando así la generación de aniones carbonato (CO_3^{2-}), resultando esto en la formación de MgCO_3 .

Por otra parte, materiales adsorbentes basados en MgO obtenidos a partir de dolomita medio calcinada e impregnados con K_2CO_3 han mostrado ganancias en masa próximas al 10% (capacidad de captura próxima a 2,20 mol CO_2 /kg adsorbente) en ensayos termogravimétricos llevados a cabo con una corriente de 50% CO_2/N_2 , 10% v/v de vapor, $P=20$ bar y $T=425^\circ\text{C}$. Asimismo, en dichos estudios se confirmó que la presencia de vapor y el incremento en la temperatura de adsorción (siempre y cuando dicho incremento se produzca a temperaturas por debajo de la temperatura de equilibrio de la reacción de carbonatación del óxido de magnesio, esto es, la reacción se favorece entre 350°C-450°C) incrementaban considerablemente la capacidad de captura del MgO. No obstante, los adsorbentes creados disminuían considerablemente su capacidad a lo largo de los ciclos [65].

El empleo de dichos materiales en un reactor de lecho fijo empleando las mismas condiciones ha confirmado los resultados previos obtenidos en termobalanza, alcanzándose capacidades de captura crecientes y con valores comprendidos entre 1,5-2,2 mol CO_2 /kg adsorbente a medida que se incrementa la temperatura desde 350°C a 450°C [109].

La influencia de los métodos de síntesis empleados para la obtención de adsorbentes basados en K-Mg también ha sido probada. Algunos autores han mostrado que su síntesis mediante el control del pH del medio mediante la adición de K_2CO_3 o KOH ha permitido la obtención de capacidades de captura de 2,09 mol/kg a $T=300^\circ\text{C}$ empleando KOH y manteniendo dicho pH a 10 [110]. Dichos autores adscriben que la mejora en la capacidad de

captura de dichas muestras radica en las fracciones de los elementos formados durante la síntesis, que variarán en función del pH y del promotor añadido.

❖ Alúmina

Alúminas impregnadas con diversos promotores como Na_2O , K_2CO_3 y LiNO_3 a $P=1$ bar y $T=300^\circ\text{C}$ - 400°C han mostrado capacidades de captura superiores a las obtenidas con el adsorbente solo en las mismas condiciones (0,30 mol de CO_2/kg adsorbente) [64, 111] convirtiendo a estos materiales en candidatos adecuados para la captura de CO_2 a temperaturas intermedias.

Lee y col [112] han establecido la capacidad de captura de CO_2 de alúmina promovida con Na_2O experimentalmente y mediante simulación. Los valores obtenidos mediante dicha simulación han resultado ser muy similares a los observados experimentalmente, mostrando dichos materiales capacidades de captura de CO_2 de entre 0,3-0,9 mol de CO_2/kg adsorbente a presiones de hasta 3 bar y $T=250^\circ\text{C}$ - 450°C .

La influencia de los métodos de síntesis para la obtención de materiales adsorbentes basados en alúminas dopadas también ha sido documentada. Recientemente Li y col. [113] sintetizaron alúmina promovida con K_2CO_3 a partir de pseudoboehmita (AlOOH). El adsorbente con relación molar $\text{Al/K}=1,67$ permitió la obtención de capacidades de captura de 0,67 mol de CO_2/kg adsorbente durante el primer ciclo de adsorción y de 0,34 mol de CO_2/kg adsorbente tras 30 ciclos de adsorción-desorción a $P=1$ bar y $T=300^\circ\text{C}$.

❖ Hidrotalcitas

Existe un acuerdo generalizado en lo que se refiere a la mejora de la capacidad de captura de las hidrotalcitas en presencia de agentes promotores basados en metales alcalinos [76, 114-116].

El agente promotor más ampliamente utilizado en estos materiales es el K_2CO_3 . Si bien algunos autores establecen que el uso de este promotor incrementa el área superficial de estos compuestos [91], lo cierto es que, en general, se establece que tanto el área superficial como el volumen de poro de las hidrotalcitas decrecen al impregnarlos con dicho agente promotor si bien generalmente se establece que en estos compuestos no existe relación alguna entre la capacidad de captura y el área superficial de las muestras [84].

El dopar con K_2CO_3 incrementa la capacidad de adsorción de las hidrotalcitas debido básicamente al incremento de los sitios básicos activos superficiales [64, 76].

Generalmente se establece que la basicidad de estos materiales se incrementa al incrementarse el radio del promotor añadido y su electronegatividad.

A radios superiores a $0,99 \text{ \AA}$ el agente promotor presenta un radio considerablemente superior al de los cationes presentes en la estructura, esto es, Mg^{+2} ($0,65 \text{ \AA}$) y Al^{3+} ($0,50 \text{ \AA}$) y se sitúa o bien en el espacio interlamilar de la hidrotalcita en forma del óxido o hidróxido correspondiente, en la superficie externa de la misma o formando fases segregadas independientes [117], incrementando así el número de defectos presentes en la superficie del material y por tanto su basicidad [75, 118].

Por otra parte y en lo referente a la electronegatividad del promotor añadido debe tenerse en cuenta que las hidrotalcitas se emplean calcinadas para la captura de CO_2 , por lo que básicamente se encuentran (en función de la temperatura a la que se hayan calcinado) como una mezcla de los óxidos de los cationes que las constituyen. Pues bien, la basicidad de un óxido está relacionada con las propiedades electrodonadoras de los oxígenos del mismo, que se incrementan al incrementarse su carga parcial negativa de modo que, a medida que se incrementa la diferencia de electronegatividad entre el anión oxígeno y el catión presente en el sistema, mayor será la carga parcial negativa de dichos oxígenos y más básico será el óxido, estabilizándose así la adsorción de CO_2 al enaltecerse tanto la interacción del átomo de carbono de la molécula de CO_2 con el oxígeno del óxido como la del catión del mismo con el oxígeno de la molécula de CO_2 [119].

Es por ello que el ión potasio, debido a su tamaño ($1,33 \text{ \AA}$) y a que presenta una de las electronegatividades más bajas de entre todos los elementos de la tabla periódica (y, por ello, una mayor diferencia con respecto a la del oxígeno ($0,82$ frente a $3,44$)), resulta idóneo como agente promotor. De entre los promotores empleados, el empleo de cesio (Cs), (con electronegatividad aún más baja que el K y con mayor tamaño, características que harían pensar en él como mejor agente promotor) ha sido también ampliamente documentada [76, 120]. Sin embargo dado su mayor tamaño y la tendencia de los metales alcalinos voluminosos a formar aglomerados, el empleo de dicho elemento causa una reducción en la capacidad de captura de las hidrotalcitas impregnadas con el mismo respecto a aquellas impregnadas con K.

En cuanto a la cantidad de agente promotor a añadir, algunos autores afirman que existe una cantidad óptima que maximiza la capacidad de captura de CO_2 por parte de estos

materiales en procesos de captura en precombustión, generalmente situada en torno al 20-22% en peso de dicho compuesto [37, 64, 97], causando su adición en porcentajes superiores un bloqueo excesivo de los poros en la superficie del material que superaría al incremento en la basicidad causado por la adición del mismo, disminuyéndose la capacidad de captura. Esto se demostraría con el hecho de que, a mayores cantidades de K_2CO_3 añadido, mayor el tiempo requerido por el material para alcanzar el mismo nivel de desorción, indicativo del bloqueo de poros causado por dicho promotor [121]. Otros autores establecen sin embargo que, si bien existe un óptimo de agente dopante a añadir, la adsorción de CO_2 no es sin embargo muy sensible a la cantidad de K_2CO_3 con la que se dopa (siempre y cuando esta cantidad sea inferior al valor crítico aproximado anteriormente citado) siendo los perfiles de desorción de las diferentes muestras prácticamente iguales [97].

Además, se ha demostrado que la impregnación con álcalis exalta moderadamente la estabilidad térmica, la cinética de adsorción y la estabilidad cíclica de las hidrotalcitas [122, 123].

En la Tabla 3 se muestran algunos de los trabajos realizados hasta el momento en materia de captura de CO_2 con hidrotalcitas tanto sin dopar como dopadas fundamentalmente con K_2CO_3 ordenados cronológicamente. El término HTC se refiere en todos los casos a los materiales del tipo Mg-Al- CO_3 y X-HTC hace referencia a las hidrotalcitas dopadas, siendo X el agente promotor empleado. Tal y como se observa en dicha tabla la capacidad de captura de CO_2 en hidrotalcitas ha sido extensamente estudiada a temperaturas intermedias pero generalmente se ha estudiado a bajas presiones. Se especifican también aquellos trabajos realizados con las hidrotalcitas base empleadas a lo largo de la elaboración de esta Tesis Doctoral y denotadas como MG30, MG61 y MG70.

Tabla 3. Capacidades de captura de CO₂ de varias HTC_s y X-HTC_s presentes en la bibliografía.

Material	T adsorción (°C)	P total (bar)	Composición gas	Capacidad de captura (mol CO ₂ /kg adsorbente)	Referencia
K-HTC ^a	450	17	4% CO ₂ Exceso vapor (34:1)	0,3-0,45	[124]
K-HTC ^a	208-302	1	20% CO ₂ 30,5% H ₂ O	0,9-0,8	[125]
K-HTC ^a K-HTC ^b	200	1,07	100% CO ₂	0,9 0,6	[83]
K-HTC ^a	450	24	12,5% CO ₂ 17,1% H ₂ O	0,8	[126]
K-HTC ^a	250-500	1,30	100% CO ₂	2,25-1,02	[115]
HTC ^a	400	1	15% CO ₂	0,72	[127]
K-HTC	400-520	PCO ₂ entre 0 y 3		0-0,59	[114]
K-HTC ^a	200	-	100% CO ₂ 14% CO ₂ ; 12% H ₂ O	0,61 0,71	[92]
K-HTC ^a (MG30)	403	2	20% CO ₂ 26,5% H ₂ O	0,76	[76]
Cs-HTC ^a (MG70)	403	2	20% CO ₂ 26,5% H ₂ O	0,41	[76]
HTC ^c	300	20	100% CO ₂	2,29	[128]
K-HTC ^a (MG70)	400	28	20% CO ₂ 40% H ₂ O	1,4	[129]
K-Na HTC ^d	300	1,34	100% CO ₂	1,20	[130]
K-HTC ^a	400	3,5	CO ₂ 20% H ₂ O	0,95	[131]
K-HTC ^e (MG30)	383	1	50% CO ₂ 50% H ₂ O	1,13	[132]
K-HTC ^e	300	1	100% CO ₂	1,79	[133]
K-HTC ^d	350	13	52% CO ₂	1,60	[134]
HTC ^f	350	5	100% CO ₂	1,60	[88]
NaNO ₃ -HTC ^e	240	1	100% CO ₂	9,27	[135]

a: calcinada a 400°C; b: calcinada a 200°C; c: calcinada a 300°C; d: calcinada a 450°C; e: calcinada a 500°C; f: calcinada a 700°C. En aquellas que no se indica, no aparece especificado en el trabajo correspondiente.

Como se ha mencionado anteriormente, las capacidades de captura de estos compuestos sin impregnar con agentes promotores generalmente son próximas a

0,1 mol de CO_2/kg adsorbente [21, 76]. No obstante existen excepciones. Algunos autores como Ficilar y col. [127] han establecido valores de 0,72 mol de CO_2/kg adsorbente a $T=400^\circ\text{C}$ y $P=1$ bar. Hutson y col. [128] han obtenido valores de 2,29 mol CO_2/kg material adsorbente a $T=330^\circ\text{C}$ y $P=1$ bar. Gallucci y col., [88] han empleado hidrotalcita calcinada previamente a 700°C obteniendo una capacidad de captura de 1,60 mol de CO_2/kg adsorbente a $T=350^\circ\text{C}$ y $P=5$ bar, decreciendo no obstante esta capacidad en ensayos cíclicos a valores próximos a 0,5 mol CO_2/kg de adsorbente. Conviene destacar que todos estos trabajos han sido realizados en condiciones secas.

Sin embargo y salvo en estos casos puntuales, generalmente se establece que la adición de agentes promotores y, en concreto, K_2CO_3 , puede incrementar la capacidad de captura de estos materiales del orden de entre 3 [97] o de hasta 5-10 veces [26, 64, 76] su orden de magnitud, según los autores.

La modificación en los métodos de síntesis de las hidrotalcitas impregnadas también es una opción muy a tener en cuenta a la hora de mejorar la capacidad de captura de estos materiales. La síntesis de K-HTC a partir de precursores de K basados en hidróxidos en lugar de hacerlo mediante la impregnación posterior ha permitido, además de reducir el tiempo de la síntesis, la obtención de capacidades de captura próximas a 1,80 mol CO_2/kg de adsorbente a $T=300^\circ\text{C}$ y $P=1$ bar [133].

Recientemente se han obtenido valores de capacidades de captura próximos a 9 mol de CO_2/kg adsorbente empleando hidrotalcitas con valores de la relación Mg/Al de 25 y preparadas a partir de precursores basados en nitratos. El exceso de nitratos procedentes del nitrato de magnesio empleado durante la síntesis provocaría la formación de NaNO_3 que, en presencia de elevadas cantidades de MgO favorecería la cristalización de MgCO_3 y con ello la captura. Estos valores se obtuvieron a $T=240^\circ\text{C}$ y $P=1$ bar, decreciendo a 0,44 mol de CO_2/kg adsorbente a $T=330^\circ\text{C}$ [135].

3.2.3.2 Modificación de la composición

❖ Hidrotalcitas

Al cambiar la naturaleza del catión y/o del anión interlamilar pueden modificarse tanto la basicidad de la hidrotalcita como la distancia entre cationes dentro de las láminas (a) y el espaciado basal (c). La sustitución de cationes está generalmente condicionada por el tamaño iónico. No obstante, la estructura es lo suficientemente flexible como para permitir la

sustitución de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varíen entre 0,53 Å y 0,99 Å. Es por ello que pueden utilizarse los siguientes iones: M(II): Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , etc. y M(III): Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , etc. También es posible la preparación de hidrotalcitas que posean más de dos cationes de naturaleza diferente [75].

Sin embargo aunque todos los cationes divalentes o trivalentes que presenten un radio iónico similar al de Mg^{2+} pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita, existen cationes que aun teniendo un radio iónico adecuado no precipitan en forma de hidrotalcita y lo hacen en otras formas, como por ejemplo el cobre que lo hace en forma de malaquita [$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$]. Esto se debe a que es más favorable energéticamente en este caso la formación de estructuras octaédricas distorsionadas (efecto Jahn Teller). Las hidrotalcitas compuestas de cationes divalentes y trivalentes del mismo metal no son comunes pero existen al menos para metales como Fe, Co y Ni, siendo las formadas por Fe(II) y Fe(III) las más estudiadas [75].

La sustitución de los cationes del material Mg-Al-CO_3 y cómo ello provoca variaciones en el área superficial, en el volumen de poro o en los parámetros de celda a y c han sido documentadas por muy diversos autores. Asimismo, los perfiles termogravimétricos de las muestras con cationes sustituidos, los difractogramas, el denominado efecto memoria de las mismas, el número de sitios básicos o el tipo de adsorción predominante (esto es, física o química) se ven profundamente alterados al sustituir los cationes presentes en la estructura y, por ende, la capacidad de captura de CO_2 de estos materiales [128, 136].

Por ejemplo Wang y col. [136] estudiaron la sustitución del catión trivalente (Al^{3+}) por Fe, Ga y Mn y cómo ello provoca variaciones en los parámetros y propiedades anteriormente descritos y con ello en la capacidad de captura de CO_2 con respecto a la hidrotalcita inicial (Mg-Al-CO_3). Además, dichos autores determinaron que las temperaturas tanto de calcinación como de adsorción óptimas y por tanto la estabilidad térmica de los materiales estudiados depende estrechamente del tipo de catión empleado, alcanzando todos los materiales estudiados valores de capacidades de captura de entre 0,41-0,46 mol de CO_2 /kg adsorbente cuando se optimizan para cada caso los valores de dichas temperaturas.

Hutson y col. [128] han estudiado diversos materiales tipo hidrotalcita (Mg-Al-CO_3 , Mg-Al-Fe-CN_6 , Mg-Al-Cl , Ca-Al-CO_3 y Mg-Al-ClO_4). Estos autores establecieron que existe una correlación clara entre la fisisorción mostrada por los materiales adsorbentes y el número de sitios básicos presentes en cada uno de ellos, de modo que a mayor número de sitios básicos

mayor será la fisisorción del material y que, sin embargo, el área superficial y la quimisorción no están relacionadas con los mismos. Es por ello que, en función de la composición del material el tipo de adsorción predominante en cada caso se ve modificado, siendo por ejemplo mayoritaria la quimisorción en los materiales Ca-Al-CO₃ y Mg-Al-ClO₄ y la fisisorción en el resto de materiales estudiados. Precisamente este último (Mg-Al-ClO₄) fue el que alcanzó un valor de capacidad de captura mayor en las condiciones medidas (3,55 mol de CO₂/kg adsorbente a T=330°C y P=1 bar).

En cuanto a la sustitución del anión carbonato que se encuentra en la región interlamilar y debido a que se encuentra unido por fuerzas electrostáticas, puede ser reemplazado fácilmente por otros aniones en medio acuoso u orgánico como Cl⁻, NO₃³⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, heteropolianiones e incluso se pueden intercalar grandes aniones que sean activos catalíticamente como V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂⁶⁻ y W₁₂O₄₀⁶⁻. Los únicos problemas que pueden surgir en la preparación de compuestos con aniones diferentes del carbonato derivan de la dificultad de evitar cualquier contaminación por CO₂ y la inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita tiene lugar. No existen prácticamente limitaciones a la naturaleza de dichos aniones, siendo el único requisito la necesidad de que no se formen complejos fuertes con el catión presente [75].

La sustitución de los aniones y cómo ello afecta a la capacidad de captura de CO₂ de estos materiales también ha sido ampliamente documentada en la bibliografía. Algunos autores han propuesto que la basicidad del anión es un factor clave para la deshidroxilación de las capas de brucita [137]. Cuanto más baja sea la basicidad de dicho anión, más térmicamente estable será la hidrotalcita correspondiente, ya que, a mayor basicidad más fácilmente arrancados serán los protones de los grupos hidroxilos de las capas de brucita.

La mejora en el funcionamiento de estos materiales en lo que a captura de CO₂ se refiere está estrechamente ligado a cómo los aniones introducidos incrementan el número de sitios básicos presentes en el material, siendo generalmente más favorables los carbonatos e hidróxidos y menos los cloruros y sulfatos [138]. Asimismo, la introducción de aniones que provoquen un incremento en el espacio interlamilar permitirán también una mayor captura de CO₂ [86].

La modificación de la composición de las hidrotalcitas mediante la sustitución de sus cationes y/o aniones ha arrojado resultados muy prometedores en lo que a captura de CO₂ se refiere. La Tabla 4 muestra algunos de los trabajos existentes hasta este momento en materia de modificación de la composición química de los materiales estudiados. De nuevo los trabajos

se presentan ordenados cronológicamente y el término HTC hace referencia al material base empleado en este trabajo, esto es, Mg-Al-CO₃.

Tabla 4. Capacidades de captura de CO₂ de hidrotalcitas cuya composición ha sido modificada.

Material	T adsorción (°C)	P total (bar)	Composición gas	Capacidad de captura (mol CO ₂ /kg adsorbente)	Referencia
Ca-Co-Al-CO ₃ ^e	350	1	8% CO ₂	1,39	[139]
Mg-Al-CO ₃ ^c Mg-Al-Fe-CN ₆ ^c Mg-Al-Cl ^b Ca-Al-CO ₃ ^c Mg-Al-ClO ₄ ^c	330	1	100% CO ₂	2,29 0,75 0,44 1,79 3,55	[128]
10% Ga-K-HTC ^a	200	1	70% CO ₂	1,40	[140]
Cu-Al-CO ₃ ^g	20	1	100% CO ₂	0,72	[141]
Ni-HTC ^g	20	1	100% CO ₂	1,58	[86]
Ni-HTC ^g con boehmita	20	1	100% CO ₂	2-2,5	[86]
Mg-Al-esterato ^a	200-400	1	20% CO ₂	1,25	[142]
K-Mg-Al-esterato ^d	300	1	40% CO ₂	1,9	[143]
10% Ga-K-HTC ^a	300	1	100% CO ₂	1,82	[116]
HTC ^d Ca-Al-CO ₃ ^f Ca-Mg-Al-CO ₃ ^f	350	5	85% CO ₂ 15% H ₂ O	1,25 2 1,5	[88]

a: calcinada a 400°C; b: calcinada a 200°C; c: calcinada a 300°C; d: calcinada a 450°C; e: calcinada a 500°C; f: calcinada a 700°C; g: calcinada a 600°C.

En lo referente a la captura de CO₂ a temperaturas intermedias destacan por ejemplo y a parte de los ya citados los trabajos en los que en materiales ya dopados con potasio se sustituyen parcialmente los cationes de aluminio por cationes de galio, de tal modo que la hidrotalcita Mg-Al-CO₃ ve incrementada su estabilidad cíclica debido a las variaciones que esta modificación causa en su estructura (generación de tamaños de cristal más grandes, observada a través del incremento en los parámetros estructurales a y c) [140].

Galluci y col. [88] compararon tres materiales tipo hidrotalcita. Aquella estudiada mayoritariamente en este trabajo, es decir, el material Mg-Al-CO₃, con relación Mg/Al=2 junto con otras dos; en la primera de ellas se sustituyeron parcialmente los cationes de magnesio por calcio (relación molar Mg/Ca/Al=1) y, en la segunda, se sustituyeron en su totalidad (relación Ca/Al=2). Destaca la capacidad de captura obtenida por aquella constituida por Ca-Al-CO₃ en condiciones húmedas, es decir, alimentando con un 85% de CO₂ y un 15% de H₂O

a $T=350^{\circ}\text{C}$ y $P=5$ bar, que alcanzó valores de capacidad de captura próximos a $2\text{ mol de CO}_2/\text{kg}$ de adsorbente tras el primer ciclo de adsorción. Dicha capacidad no obstante decreció considerablemente a lo largo de los ciclos debido a la regeneración incompleta del material debido a las condiciones empleadas (PSA) y a la presencia de CaCO_3 , que como se sabe requiere de temperaturas próximas a los 900°C para su restablecimiento a CaO . Los otros dos materiales empleados alcanzaron valores de capacidad de captura inferiores tras ese primer ciclo de adsorción pero dichos autores afirman que el material constituido por Mg y Al es el que presentaba un mejor funcionamiento en lo que a estabilidad cíclica se refiere ante tales condiciones. Estos autores asimismo indican que los resultados obtenidos indicaban una diferencia clara en los mecanismos de adsorción empleados por cada uno de los materiales, siendo mayoritaria la fisisorción o reacción superficial rápida y reversible en los materiales del tipo Mg-Al y la quimisorción en aquellos de Ca-Al , presentando los materiales Mg-Ca-Al un comportamiento intermedio. Estos resultados se corroboraron al estudiar la capacidad de captura de los materiales a $T=600^{\circ}\text{C}$, donde sólo aquellos que desarrollan una adsorción química presentaban capacidades de captura remarcables.

Comportamientos similares en cuanto a la diferencia en los mecanismos de captura y por ende en las capacidades de captura observadas en función de la temperatura en hidrotalcitas Mg-Al-CO_3 sustituidas con calcio han sido estudiadas por otros autores, que además apuntan que la presencia del K_2CO_3 en aquellas sustituidas con calcio va en detrimento de su estabilidad cíclica [144].

Destaca asimismo la capacidad de captura obtenida al sustituir los aniones carbonato por aniones de ácido carboxílico (C_{18}). El hecho de intercalar cadenas de carbono implica la expansión del espacio interlaminar de las hidrotalcitas, facilitando la dispersión de los iones K^+ en el mismo y, por tanto, creando un mayor número de sitios básicos dispuestos para la captura, que se ve así aumentada. Dentro de los aniones de cadenas de carbono se han probado el estearato (C_{18}), el palmitato (C_{16}) y el laurato (C_{12}), siendo el primero de ellos el que ha arrojado mejores resultados permitiendo la obtención una capacidad de captura de $1,9\text{ mol CO}_2/\text{kg}$ adsorbente a $T=300^{\circ}\text{C}$ y P atmosférica [143].

3.2.3.3 Empleo de materiales soporte

❖ Hidrotalcitas

En la búsqueda constante de incrementar la capacidad de captura de estos materiales, recientemente se ha estudiado cómo el empleo de determinados materiales soporte influye en la misma.

Básicamente lo que se propone es que los soportes mejoran la distribución de las partículas de adsorbente y, con ello, el contacto con el gas alimentado pero no modifican las propiedades básicas de las hidrotalcitas por lo que la capacidad de captura inicial respecto a las hidrotalcitas originales no se vería mejorada. El empleo de materiales soporte sí mejora su estabilidad cíclica al permitir el empleo de los mismos el mantenimiento de la heterogeneidad de los sitios de adsorción tras ensayos cíclicos al estar éstos mejor distribuidos (reduciendo así la sinterización que los óxidos metálicos mixtos presentes en el sistema podrían experimentar durante la regeneración térmica del adsorbente) y, con ello, la capacidad de captura promedio obtenida como la media entre la alcanzada en cada uno de los ciclos desarrollados [145, 146].

Sin embargo la elevada dispersión causada por el empleo de dichos soportes conlleva a la obtención de capacidades de captura de CO₂ bajas si se consideran por volumen total de adsorbente, por lo que es muy importante determinar en cada caso el porcentaje mínimo de material soporte necesario para optimizar dicha captura ya que de lo contrario se requeriría el empleo de unidades de adsorción muy grandes lo que, económicamente, no interesa [145].

La Tabla 5 muestra un resumen de los principales estudios desarrollados hasta el momento de captura de CO₂ con hidrotalcitas Mg-Al-CO₃ situadas en diversos materiales soporte. En caso de tratarse de una capacidad de captura promedio obtenida a lo largo de varios ciclos de adsorción-desorción aparecerá indicado en dicha tabla. En caso contrario, los valores presentados se referirán al primer ciclo de adsorción. En caso de ser facilitados en el correspondiente trabajo, las cantidades de material soporte presentes en cada adsorbente serán presentados en porcentaje en peso (wt %).

Tabla 5. Capacidades de captura de CO₂ de hidrotalcitas situadas en diversos materiales soporte.

Material	T adsorción (°C)	P total (bar)	Composición gas	Capacidad de captura (mol CO ₂ /kg adsorbente)	Referencia
CNF-KHTC^e (nanofibras de carbón, 90 wt %)	250	1,1	5% CO ₂ 12% H ₂ O	2,5*	[103]
MWCNT-HTC^a (nanotubos carbón, 33 wt %)	300	1	20% CO ₂	≈0,80 (21 ciclos ads-des)	[147]
GO-HTC^a (óxido grafeno, 7 wt %)	300	1	20% CO ₂	≈0,80 (11 ciclos ads-des)	[148]
GO-NaHTC^a (óxido grafeno, 6 wt %)	300	1	15% CO ₂	≈0,41 (20 ciclos ads-des)	[149]
CGM-KHTC^a (material grafito, 5 wt%)	300	1	10% CO ₂	≈0,42 (9 ciclos ads-des)	[38]
Composite Carbón-KHTC	200	30	100% CO ₂	1,74	[150]
Composite γ-Alúmina-KHTC^a	300	1	20% CO ₂ H ₂ O	0,78 (11 ciclos ads-des)	[151]
SBA 15-MgAlO (silica mesoporosa, 30 wt %)	350	1	100% CO ₂	0,46	[146]
MWCNT-KHTC^a (nanotubos carbón, 30 wt %)	300	1	10% CO ₂	0,81 (10 ciclos ads-des)	[152]

*Capacidad de captura referida únicamente a la cantidad de hidrotalcita presente en el material adsorbente.

a: calcinada a 400°C; b: calcinada a 200°C; c: calcinada a 300°C; d: calcinada a 450°C; e: calcinada a 500°C;

f: calcinada a 700°C; g: calcinada a 600°C; h: calcinada a 550°C.

Dentro del intervalo de temperaturas intermedias (entre 200°C-400°C), destaca el empleo de soportes de carbón. Algunos autores han establecido que el óxido de grafeno (GO) es más efectivo que por ejemplo los nanotubos de carbón ya que permite la obtención de un mayor compromiso entre la capacidad de captura por volumen total de adsorbente y cantidad de soporte empleado, algo que se atribuye a la compatibilidad en términos de carga y geometría entre las láminas de GO y las de las hidrotalcitas [148]. Tal y como se observa en la Tabla 5, para la obtención de capacidades de captura similares con nanotubos de carbón y óxido de grafeno se requiere una cantidad muy inferior de este último, disminuyéndose así considerablemente el volumen total de adsorbente empleado.

El empleo de un 33% en peso de nanotubos de carbón ha permitido la obtención de capacidades de captura promedio de 0,80 mol CO₂/kg de adsorbente a lo largo de 21 ciclos de adsorción-desorción a T=300°C y P= 1 bar [147] mientras que, el empleo de un 7% en peso de GO ha permitido la obtención de una capacidad de captura promedio similar a lo largo de 11 ciclos y en las mismas condiciones, estableciéndose así que la presencia de dicho soporte incrementa en un 60% la capacidad de captura absoluta de la hidrotalcita sin el empleo de materiales soporte y considerando el promedio obtenido en el número de ciclos desarrollado [148]. Iruretagoyena y col. [145] verificaron esta misma información. Además estos autores obtuvieron valores de capacidades de captura próximos a 0,41 mol CO₂/kg de adsorbente tras 21 ciclos de adsorción-desorción a T=300°C y P=1 bar. En este caso el material adsorbente empleado estaba constituido por GO e hidrotalcita, habiendo sido empleado Na como agente promotor.

Aunque tal y como se ha mostrado en general este tipo de soportes incrementan la capacidad de captura de CO₂ promedio y la estabilidad cíclica de las hidrotalcitas, la mayoría de los estudios desarrollados hasta el momento han sido realizados en condiciones secas, siendo la inestabilidad hidrotérmica uno de los principales inconvenientes de los materiales carbonáceos [38].

Meis y col. [103] determinaron que hidrotalcitas soportadas en nanofibras de carbón incrementaban su capacidad de captura en más de un orden de magnitud (obteniendo valores de capacidad de captura de entre 1,3-2,5 mol CO₂/kg hidrotalcita dependiendo del porcentaje de soporte añadido, obteniéndose mayores capacidades de captura a mayor cantidad de soporte) respecto a las hidrotalcitas sin soporte, proponiendo por ello que la presencia de dicho soporte podría incrementar el número de oxígenos con número de coordinación bajos presentes en el material. Los mayores valores de capacidad de captura obtenidos en este trabajo respecto a los presentados anteriormente y donde también se empleaban soportes carbonáceos se deben a que en este caso el valor mencionado se refiere únicamente al primer ciclo de adsorción desarrollado y que además éste ha sido realizado en condiciones húmedas, que como bien se ha destacado a lo largo de este trabajo de investigación incrementan considerablemente la capacidad de captura de estos materiales. Asimismo en este trabajo los valores de capacidad de captura aparecen referidos a la masa de hidrotalcita empleada y no a la totalidad del adsorbente empleado.

El empleo de sílica mesoporosa (30 wt %) como soporte de óxidos de magnesio y aluminio ha permitido la obtención de capacidades de captura un 46% superiores que las

obtenidas con dichos óxidos sin soporte, alcanzándose valores próximos a las obtenidas como promedio en ensayos cíclicos donde el material soporte empleado era óxido de grafeno (6 wt %) y material de grafito (5 wt %) (0,46 mol de CO₂/kg de adsorbente a T=300°C, P= 1 bar) empleando como material adsorbente óxidos mixtos sin dopar [146].

Composites basados en K-HTC y γ -Alúmina ha permitido la obtención de valores de capacidad de captura de 0,65 mol CO₂/kg adsorbente en termobalanza a T=300°C y P= 1 bar y valores de 0,78 mol CO₂/kg adsorbente en presencia de vapor y en las mismas condiciones de presión y temperatura durante 11 ciclos de adsorción-desorción en ensayos realizados en un reactor de lecho fijo, manteniéndose intactos en este último caso los pellets de material adsorbente mostrando tanto una elevada resistencia mecánica como una capacidad de captura de CO₂ estable durante el número de ciclos desarrollado [151].

En la Tabla 6 se muestran las capacidades de captura promedio generales para los materiales adsorbentes descritos hasta el momento. Cabe destacar que las capacidades de captura deberían verse incrementadas al incrementarse la presión [39].

Tabla 6. Capacidades de captura promedio generales para los principales tipos de materiales adsorbentes existentes para temperatura baja (<200°C), alta (>400°C) e intermedia (200°C-400°C) [26, 39].

	Material adsorbente	T adsorción (°C)	P total (bar)	Capacidad de captura (mol CO ₂ /kg adsorbente)	Referencias adicionales
Adsorbentes de baja T	Materiales carbonosos	≤80°C	1 40-57	≤3,5 ≤15	
	Zeolitas	≤100°C	1	≤5,7	
	Materiales híbridos metal-orgánicos (MOFs)	≤100°C 25°C	1 50	≤4,5 ≤40	
	Adsorbentes basados en carbonatos de metales alcalinos	≤120°C	1	≤9,4	
	Adsorbentes sólidos basados en aminas	≤75°C	1	Impregnadas: ≤21,4 Injertadas: ≤6,2	
	Silica	25-75°C	25	≤9,6	
Adsorbentes de alta T	Basados en calcio	600-700°C	1	≤11,6	
	Basados en cerámicas alcalinas	500-600°C	1	≤6,5	
Adsorbentes temperatura intermedia	Basados en MgO	200-400°C	1	≤1,8	[65, 105]
	Dolomitas	200-450°C	20	≤2,2	[109]
	Hidrotalcitas	200-400°C	1	≤1,4	
	Alúmina	250-450°C	1-3	≤0,9	

Dado que esta tesis se centra en el desarrollo y mejora de materiales adsorbentes para la captura de CO_2 con producción de hidrógeno en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS), a continuación se destacan las principales experiencias que hasta el momento se han llevado a cabo con los materiales adsorbentes estudiados a lo largo de esta Introducción en este tipo de procesos.

3.3 Materiales adsorbentes de CO_2 y sistemas en procesos SEWGS

Las capacidades de captura de los diferentes materiales adsorbentes presentadas hasta el momento se referían a procesos de captura en los que únicamente se empleaba CO_2 (o CO_2 + gas inerte) como gas de alimentación.

Sin embargo, en procesos reales de reacción WGS mejorada por adsorción se obtienen a partir de un gas de síntesis una corriente de H_2 y otra de CO_2 . La composición de ese gas de síntesis, que será el que llegue al material adsorbente, diferirá en función del proceso previo de reacción de transformación del combustible del que proceda pero en general contendrá valores elevados de CO e H_2 , además de CO_2 , H_2O y pudiendo contener pequeñas cantidades de CH_4 y H_2S [153]. Asimismo y tal y como se ha mencionado con anterioridad dicho proceso tiene lugar a presiones y temperaturas elevadas (entre 20-30 bar y 300°C - 500°C respectivamente) y en presencia de vapor. Es por ello que en este apartado se hablará de condiciones de procesos SEWGS cuando los ensayos presentados se hayan realizado a la presión y temperatura propias de este tipo de procesos y en presencia de vapor. Se hará referencia a procesos SEWGS al completo cuando, además de los anteriores, se haya empleado como alimentación un gas con CO .

3.3.1 Materiales adsorbentes de CO_2 de baja temperatura y alta temperatura

❖ Materiales carbonosos

Aunque este tipo de materiales presentan su capacidad de captura óptima hacia el CO_2 a temperaturas muy por debajo de las de interés en procesos SEWGS algunos autores han empleado carbón mesoporoso dopado con diversos grupos funcionales para capturar CO_2 a $T = 300^\circ\text{C}$ en precombustión. Dicho material mostró una elevada capacidad de captura de CO_2 en condiciones de procesos SEWGS durante más de 10000 ciclos. Los grupos funcionales presentes en su superficie le confieren el potencial químico necesario para realizar la captura y, además, como el CO_2 no forma un enlace covalente real con dicho material, la regeneración del mismo puede ser llevada a cabo mediante un coste energético relativamente bajo. Dichos

autores prevén la realización próxima de ensayos con gas de síntesis para verificar dicho comportamiento en ensayos reales de reacción water gas shift mejorada por adsorción [154].

❖ **Materiales adsorbentes basados en óxidos metálicos (CaO)**

Se ha mostrado la viabilidad del empleo de adsorbentes basados en CaO para la captura de CO₂ en procesos SEWGS sin la necesidad de la presencia de un catalizador, mostrando estos adsorbentes su funcionamiento óptimo a T=600°C y siendo rehidratados periódicamente. De este modo se ha obtenido H₂ con un 99% de pureza a P= 21 bar y con un 70% a P=1 bar, capturando en ambos casos el total del CO₂ producido y alimentado durante aproximadamente 50 minutos de ensayo [155, 156].

❖ **Materiales adsorbentes basados en cerámicas alcalinas**

Se ha evaluado la capacidad de retención de CO₂ de este tipo de adsorbentes en condiciones de presión y temperatura de procesos SEWGS y en presencia de vapor, no habiendo prácticamente información sobre ellos en procesos de SEWGS al completo. Sin embargo sí se establece que, dadas las propiedades termodinámicas menos favorables de estos materiales, las presiones de equilibrio de CO₂ son superiores y, por tanto, la concentración del H₂ obtenida en el producto final sería inferior que la obtenida tanto con adsorbentes basados en óxidos de calcio como con hidrotalcitas [157]. Asimismo algunos autores establecen que dado el coste extremadamente elevado de este tipo de adsorbentes éstos deberían funcionar correctamente durante más de 10000 ciclos para resultar competitivos [39].

3.3.2 *Materiales adsorbentes de CO₂ a temperaturas intermedias*

❖ **Materiales adsorbentes basados en óxido de magnesio. Dolomitas.**

El uso de adsorbentes basados en MgO procedentes de dolomita medio calcinada impregnados con K₂CO₃ ha mostrado resultados satisfactorios en procesos SEWGS, capturando aproximadamente el 95% del CO₂ producido durante 50 min a P=20 atm y T=350°C, permitiendo la producción de H₂ con una pureza próxima al 90% durante ese tiempo [109].

❖ **Alúmina**

Lee y col [112] han empleado alúmina impregnada con óxido sódico junto con un catalizador de Cu/ZnO a P=1 bar y T=300°C empleando como alimentación un gas con CO para de este modo verificar el concepto SEWGS empleando este tipo de adsorbentes. El adsorbente

empleado mostró su capacidad para capturar completamente el CO_2 producido mediante la reacción WGS durante unos 20 min, produciéndose durante ese tiempo H_2 prácticamente puro. Una vez corroborado el buen funcionamiento del material ante tales condiciones, dichos autores establecieron una simulación de su funcionamiento en procesos SEWGS a $P=15$ bar, $T=400^\circ\text{C}$ y gas de alimentación con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=4$ donde se mostró que dicho adsorbente podría alcanzar capacidades de captura próximas a $0,70$ mol de CO_2/kg adsorbente durante cinco ciclos de adsorción-desorción.

❖ Hidrotalcitas

Aunque el concepto de SEWGS no es nuevo, el desarrollo de materiales tipo K-HTC al inicio de la década de los 2000 [124] ha supuesto un salto considerable en la eficiencia de dichos procesos. Desde esos primeros materiales adsorbentes (que en procesos de reacción de reformado mejorada por adsorción mostraban capacidades de captura entre $0,3\text{-}0,45$ mol/kg adsorbente durante más de 6000 ciclos), se han realizado numerosos avances en el conocimiento tanto del funcionamiento de los mismos como del desarrollo de ciclos SEWGS de modo que, a día de hoy, esta tecnología se sitúa en el nivel 6 dentro de la clasificación TRL (Technology Readiness Level), que evalúa en una escala del 1 al 9 el estado de madurez de una tecnología, siendo 9 el valor máximo.

Hidrotalcitas del tipo K-MG70 han mostrado su estabilidad durante más de 4000 ciclos de captura en condiciones de procesos SEWGS y en más de 300 ciclos SEWGS en presencia de un catalizador Fe-Cr a $T=400^\circ\text{C}$ y $P=28$ bar. Tras más de 500 ciclos de funcionamiento y aun habiendo crecido los niveles tanto de CO como de CO_2 en la corriente de gases de salida el CO_2 capturado ascendía al 99,3% molar (lo que constituía una capacidad de captura de aproximadamente $1,12$ mol CO_2/kg adsorbente) y la conversión de CO a 99,2% [129, 158]. El CO_2 a la salida del proceso y tras el desarrollo de 550 ciclos aún se encontraba en valores próximos al 0,15%, lo cual es perfecto para su secuestro posterior (se requieren valores $<0,2\%$ molar [153, 159]).

Posteriormente el empleo de hidrotalcitas del tipo K-MG30 ha permitido incrementar la capacidad de captura un 27% en ensayos cíclicos respecto al material anterior. Además se demostró que este tipo de hidrotalcitas requieren de un 36% menos de vapor para su regeneración y que presentan un 65% más de resistencia frente a la molienda (debido básicamente a que con este material no se forma MgCO_3 durante la captura, que tal y como se muestra en la bibliografía es el compuesto responsable de la degradación mecánica sufrida por al material K-MG70 en ensayos cíclicos) [96].

El empleo de hidrotalcitas impregnadas con K_2CO_3 ha permitido por tanto demostrar el efecto SEWGS, es decir, que la presencia del adsorbente efectivamente retrasa la curva de ruptura del CO_2 y maximiza la conversión de CO al provocar el desplazamiento de la reacción al estar eliminando en continuo uno de los productos de la misma. No obstante y pese a los buenos resultados arrojados en las investigaciones mostradas hasta el momento estos materiales presentan capacidades de captura bajas, por lo que la investigación de la mejora en el funcionamiento de estos adsorbentes en procesos SEWGS se encamina fundamentalmente hacia la solución de dicho hándicap.

Las principales líneas de estudio abiertas en la actualidad para la mejora del funcionamiento de estos materiales se basan en la optimización de los métodos de síntesis, en el estudio de la intercalación de aniones orgánicos en su estructura y en su sujeción en diversos materiales soporte. Otra opción podría ser la exploración de hidrotalcitas diferentes a la de magnesio-aluminio ($Mg-Al-CO_3$). Tanto las diferencias en los métodos de síntesis como en los cationes empleados en este tipo de materiales han mostrado diferencias significativas en las isothermas de adsorción de CO_2 obtenidas con los mismos, pudiendo asimismo provocar estas variaciones diferencias significativas en su funcionamiento en procesos de captura en condiciones de reacción mejorada por adsorción [160].

Junto con la mejora en la capacidad de captura de los materiales adsorbentes empleados, otras posibles mejoras que podrían aplicarse para mejorar el funcionamiento de los mismos en procesos SEWGS se basan en la creación de nuevos sistemas híbridos adsorbente-catalizador y materiales bifuncionales.

3.3.3 Sistemas híbridos adsorbente-catalizador y materiales bifuncionales adsorbente-catalizador

El empleo de sistemas híbridos adsorbente-catalizador empleando hidrotalcitas como material adsorbente en procesos SEWGS permite la obtención de una ruptura simultánea de CO y CO_2 en el material adsorbente y, con ello, la obtención de un H_2 de elevada pureza a una temperatura de trabajo inferior a la necesaria para la obtención de los mismos resultados en caso de emplearse sólo el material adsorbente durante el proceso [161]. De este modo se incrementa la capacidad de captura del mismo, que disminuye al aumentar la temperatura [26].

El estudio de catalizadores para la reacción WGS como alternativa a los tradicionalmente empleados a alta (Fe-Cr) y a baja temperatura (Cu) ha sido ampliamente

documentado [162]. El empleo de catalizadores de Fe combinados con elementos como Al, Ni, Co y Zn ha mostrado resultados satisfactorios [163]. La efectividad en la conversión de CO alcanzada en esta reacción empleando diferentes metales soportados en alúmina a temperaturas de entre 300°C-1000°C ha mostrado el orden que sigue $Ni > Ru > Rh > Pt > Pd$ [164]. El catalizador comercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ se emplea en ciertos sectores industriales para la reacción WGS de baja temperatura, pero el empleo de metales de transición soportados en ceria también han mostrado la obtención de actividades elevadas en la misma [165].

Los desarrollos más recientes implican el empleo de catalizadores Cu-Zn a temperaturas intermedias (200°C-400°C) y de cobalto molibdeno sulfidados (CoMoS) para corrientes de gas de síntesis ricas en azufre a temperaturas de entre 250°C-500°C [20]. Asimismo los catalizadores de níquel han sido estudiados tanto para la reacción WGS de alta como de baja temperatura. La adición de K como agente promotor en este tipo de catalizadores ha demostrado mejorar su actividad y selectividad hacia la reacción [166].

El desarrollo de nuevos sistemas híbridos catalizador-adsorbente o la creación de materiales bifuncionales empleando las hidrotalcitas como material adsorbente en procesos de reacción mejorada por adsorción (SERP) llevados a cabo con el fin de subsanar las limitaciones termodinámicas de las reacciones de reformado con vapor ha sido ampliamente documentado. De este modo, el empleo de hidrotalcitas Mg-Al impregnadas con Cu [167], con Ni y con Ni y Cu [168] o materiales Ni-CaO- Al_2O_3 derivados de hidrotalcita [169] en procesos de reformado de etanol a $T=200^\circ\text{C}$ - 600°C y a presión atmosférica han permitido la obtención de corrientes de H_2 con purezas próximas al 90%, manteniéndose la capacidad de captura característica de estos materiales a la temperatura empleada.

La combinación de catalizadores de Ni o Rh con hidrotalcitas en procesos de SESMR (Sorption Enhanced Steam Methane Reforming) a $T=400^\circ\text{C}$ - 500°C , $P=1$ -10 bar y presencia de vapor ha permitido la obtención de corrientes de H_2 con purezas por encima del 98% y con valores de capacidad de captura de CO_2 próximas a 1 mol CO_2 /kg durante el transcurso de ensayos de 16 [170] y 30 ciclos de adsorción y desorción [131].

Básicamente las principales diferencias en el gas de síntesis obtenido en procesos donde se emplea el gas natural como combustible (donde la transformación se realiza mediante el reformado del mismo) o el carbón o biomasa (transformados mediante gasificación) reside en las temperaturas de las corrientes gaseosas obtenidas y en el mayor contenido de óxidos de carbono en el caso de llevarse a cabo la reacción de transformación del combustible mediante gasificación [159]. Sin embargo en procesos de SESMR (Sorption

Enhanced Steam Methane Reforming) la temperatura de trabajo se reduce hasta 400°C-500°C, siendo por tanto solo ligeramente superior a la empleada en procesos SEWGS, por lo que los materiales desarrollados y que arrojen buenos resultados en esas condiciones podrían tratar de usarse en procesos SEWGS, por lo que su estudio no debe ser descartado de inmediato.

Teniendo en cuenta las ventajas del empleo de sistemas híbridos en procesos SEWGS mencionadas con anterioridad (disminución de la temperatura de proceso respecto al adsorbente solo) y el desarrollo de sistemas de este tipo y materiales bifuncionales en procesos SERP se plantean las siguientes alternativas para la mejora del funcionamiento de las hidrotalcitas en procesos SEWGS:

- Mejora de los sistemas híbridos desarrollados hasta el momento (en los que se emplea catalizador de Fe-Cr) optimizando la relación adsorbente-catalizador con el fin de maximizar la cantidad de adsorbente presente en el sistema e incrementar así la capacidad de captura de CO₂ durante el proceso.
- Empleo de nuevos sistemas híbridos utilizando otros catalizadores de reacción WGS (catalizadores con una mayor actividad hacia la reacción que permitan la obtención de la misma conversión que los de Fe-Cr o superior en un menor volumen, disminuyéndose así los costes del proceso o permitiendo de este modo incrementar la cantidad de adsorbente presente en el sistema y, por tanto, la captura).
- Desarrollo de materiales bifuncionales donde la hidrotalcita sea el soporte del catalizador y funcione al mismo tiempo como adsorbente. El empleo de este tipo de materiales permitiría obtener las ventajas propias del empleo de un sistema híbrido, (ya que podría conseguirse la ruptura simultánea de CO y CO₂ a temperaturas más bajas que al emplear únicamente K-HTCs, incrementándose así la capacidad de captura del adsorbente) y por otra parte se ahorrarían los volúmenes empleados en caso de emplearse la mezcla catalizador adsorbente ya que éstos se sintetizan impregnando la fase activa del catalizador en el material adsorbente o mediante por ejemplo coprecipitación.

El empleo tanto de nuevos sistemas híbridos como de materiales bifuncionales podría asimismo mejorar el funcionamiento del adsorbente solo por ejemplo en términos de selectividad de adsorción hacia el CO₂ y con ello de pureza de las corrientes de H₂ y CO₂ obtenidas durante el proceso de reacción mejorada por adsorción.

Sin embargo, los materiales bifuncionales desarrollados hasta el momento (ej., Cu-HTC) no han conseguido mejorar el funcionamiento de las K-HTCs en procesos SEWGS [171].

Sin embargo se ha demostrado que el empleo de catalizadores con una fracción molar de Cu próxima a 0,30 en materiales del tipo Cu-HTC enaltece la conversión de CO a temperaturas por debajo de 350°C [172], lo cual puede abrir el camino a la búsqueda de nuevos materiales de este tipo.

Pese a sus bajas capacidades de captura, en vista de los resultados obtenidos a escala piloto hasta el momento las hidrotalcitas impregnadas con K_2CO_3 parecen los materiales adsorbentes más competentes para su empleo en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción. De hecho, son muchos los trabajos en los que estos materiales se consideran como los más prometedores para su empleo en este tipo de procesos [96, 129, 131, 173-177]. Es por ello que por último se presentan las principales características de estos materiales como adsorbentes de CO_2 en procesos SEWGS.

4. HIDROTALCITAS Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS COMO ADSORBENTES DE CO_2 EN PROCESOS SEWGS.

A continuación se detallan las principales características de estos materiales relacionadas con su funcionamiento como materiales adsorbentes de CO_2 en condiciones de reacción water gas shift mejorada por adsorción. Cabe mencionar que las características aquí detalladas se refieren a la hidrotalcita tipo Mg-Al- CO_3 , que será la empleada a lo largo de este trabajo de investigación.

4.1 Selectividad, resistencia mecánica y coste

Estos materiales presentan una elevada selectividad hacia el CO_2 frente a otros gases como CH_4 , CO, N_2 y vapor a temperaturas de entre 200°C-500°C, lo cual los hace especialmente atractivos tanto para su aplicación en procesos de reacción mejorada por adsorción como en procesos de captura de CO_2 en postcombustión [114, 178].

Por otra parte y tras un tratamiento térmico previo, las hidrotalcitas presentan una resistencia adecuada frente a la abrasión causada por corrientes gaseosas a alta presión y en presencia de vapor. En cuanto a su coste y siempre hablando para aplicaciones de captura de CO_2 , estos materiales se sintetizan empleando precursores relativamente baratos y métodos bastante simples en comparación con otros adsorbentes [26].

4.2 Efecto del agua

El comprender el comportamiento de estos materiales en presencia de agua es muy importante ya que en procesos SEWGS el material adsorbente se combina con un catalizador WGS y se requiere de la presencia de un exceso de vapor para garantizar la conversión selectiva de CO a CO₂ e H₂ evitando reacciones secundarias no deseadas como las de metanación y desproporción [179]. De este modo por ejemplo se ha establecido una relación H₂O/CO mínima de 2 para catalizadores Fe-Cr para evitar este tipo de reacciones [180].

Es por ello que es muy importante el empleo de adsorbentes muy selectivos hacia el CO₂ en presencia de vapor de tal modo que sólo sea necesario aquel destinado a evitar reacciones secundarias no deseadas. Estos bajos valores de vapor permitirían además una reducción de los costes del proceso a escala industrial.

Existen un buen número de estudios que muestran que la presencia de vapor de agua durante el proceso de adsorción de CO₂ lleva consigo tanto un incremento de la estabilidad del material como de la capacidad de captura de CO₂ por parte del mismo, incrementándose esta última en valores de entre un 10-17% respecto a los valores obtenidos en seco a temperaturas de entre 200°C-400°C y a bajas presiones (entre 1-3,5 bar) [26, 92, 181]. Generalmente se establece que el agua o vapor incrementa la capacidad de captura de estos materiales a bajas presiones parciales del mismo ($\approx 0,05$ bar) y que dicha capacidad permanece prácticamente constante por encima de un determinado valor de este parámetro ($>0,3$ bar) [37, 181]. Dicho incremento se debe a que el agua activa sitios de adsorción, probablemente manteniendo la concentración de hidroxilos en la superficie y posibilitando así la formación de bicarbonatos y carbonatos en presencia de CO₂, si bien su papel, a día de hoy, no está del todo claro [92, 125]. Además, la presencia de vapor previene del envenenamiento del material adsorbente por deposición de carbón o coque [37, 181].

Sin embargo Ficilar y col. [127] han afirmado que en presencia de exceso de vapor ($>0,2$ bar) la capacidad de captura de estos materiales decrece debido a la resistencia que por la presencia de ésta se crea en la difusión del CO₂ en los sitios de adsorción activos. Asimismo Cunha y col. [167] han observado una disminución en la capacidad de captura de CO₂ de las hidrotalcitas estudiadas en presencia de vapor respecto a las obtenidas en seco.

A diferencia de los resultados mostrados en la región de presiones bajas, a presiones elevadas existe divergencia entre los diferentes autores. Mientras Hufton y col. [124] no

observaron diferencias en las capacidades de captura de CO_2 de los materiales adsorbentes estudiados a $\text{PH}_2\text{O}=10$ atm y $\text{PCO}_2=0,3$ atm respecto a las obtenidas en seco, van Selow y col. [161] han observado una disminución próxima al 10% en las capacidades de captura de los mismos a $\text{PH}_2\text{O}\approx 5$ bar (20% v/v).

Existen estudios recientes en los que se afirma que la presencia de vapor a presiones elevadas implica la existencia de una adsorción competitiva entre H_2O y CO_2 . En dichos estudios se establece un modelo de adsorción para ambos compuestos basados en dos regiones: una primera a bajas presiones basada en una adsorción superficial y una segunda y a altas presiones (a partir de 5 bar) en la que los compuestos competirían por los nanoporos presentes en la estructura [87, 182], lo que permitiría explicar la disminución en la capacidad de captura de CO_2 por parte de estos materiales en presencia de vapor a elevadas presiones anteriormente citada.

4.3 Cinética y mecanismo de adsorción

La cinética de adsorción de estos materiales así como el cálculo de la capacidad de captura de los mismos se realiza mediante las curvas de ruptura, en las que se representa el cambio en la concentración de CO_2 en la corriente gaseosa de salida en función del tiempo. A partir de éstas se realizan las isothermas de adsorción en las que se representa la cantidad de gas (en este caso CO_2) adsorbido por el material en función de la presión parcial del mismo y para una temperatura determinada [181].

El mecanismo de adsorción de CO_2 en hidrotalcitas a elevadas temperaturas y más concretamente en hidrotalcitas impregnadas con K_2CO_3 ha sido ampliamente estudiado, pero, generalmente, a bajas presiones.

Ding y Alpay [181] fueron los primeros en publicar las isothermas de adsorción para hidrotalcitas dopadas con K_2CO_3 a temperaturas elevadas (400°C). De acuerdo con sus resultados los datos se ajustaban a la isoterma de Langmuir alcanzándose una capacidad de captura máxima de 0,65 mol de CO_2 /kg adsorbente para presiones parciales de CO_2 de hasta 0,6 bar y en presencia de vapor de agua. El calor de adsorción se estimó próximo a 17 kJ/mol en la región de presiones más bajas, sugiriendo la presencia de un fenómeno de fisisorción y/o alteración de la superficie del adsorbente. Asimismo estos autores destacaban la presencia de una adsorción irreversible tras el primer contacto entre el adsorbente y el CO_2 que sugeriría la presencia de un fenómeno de quimisorción en el material seguido de una adsorción relativamente débil y reversible.

Cabe destacar en este punto que la isoterma de Langmuir corresponde a una adsorción en monocapa donde la cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es por ello la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Posteriormente, Lee y col. [114] elaboraron las isotermas de adsorción para este tipo de materiales en condiciones secas y para valores de presión parcial de CO_2 de hasta 3 bar. Establecieron así que el modelo de Langmuir podía emplearse a bajas presiones ($\text{PCO}_2 < 0,2$ bar), alcanzándose una capacidad de captura en monocapa de 0,25 mol de CO_2/kg adsorbente. Para presiones parciales superiores a 0,2 bar se alcanzaban valores de capacidad de captura próximos a 0,90 mol de CO_2/kg adsorbente por lo que dichos autores sugirieron la formación de complejos superficiales diferentes a los formados a presiones más bajas entre el CO_2 quimisorbido y el CO_2 .

Halabi y col. [131] realizaron medidas de captura de CO_2 a partir de las curvas de ruptura correspondientes empleando presiones parciales de CO_2 de entre 0,1-8,5 bar en presencia de 0,24 bar de vapor obteniendo capacidades de captura de 0,97 mol de CO_2/kg adsorbente. Los datos obtenidos se ajustaban a la isoterma de Freundlinch, que, al igual que la de Langmuir, indica una adsorción en monocapa.

Otros autores como Ebner y col. [115] midieron las isotermas de “no equilibrio” para hidrotalcitas impregnadas con K_2CO_3 a presiones parciales de CO_2 de entre 0,09-1,31 bar en ausencia de vapor. Estos autores observaron una adsorción inicial rápida, seguida de cinéticas de adsorción lentas de tal modo que establecieron un mecanismo de adsorción de CO_2 basado en tres reacciones diferentes en lo que a cinética y capacidad de captura de CO_2 se refiere. La capacidad de captura de CO_2 máxima medida fue de 1,6 mol de CO_2/kg adsorbente. Todas las isotermas medidas se ajustaban a Langmuir en el intervalo de presiones de 0 a 1 bar.

Más recientemente, Wu y col. [132] obtuvieron capacidades de captura de CO_2 de 1,13 mol de CO_2/kg adsorbente para estos materiales a 0,5 bar de CO_2 y 0,5 bar de H_2O . En este estudio los datos obtenidos se ajustaban al modelo de Langmuir.

Tal y como se observa, existe una cierta discusión en la literatura en lo que a la cinética de adsorción de estos materiales se refiere y que se debe fundamentalmente a la gran variedad en lo que a naturaleza, composición, método de preparación, presencia de agentes promotores o método de adición de los mismos en las hidrotalcitas estudiadas en cada caso se refiere, así como a las condiciones de presión y temperatura empleadas [131].

Sin embargo generalmente en los trabajos desarrollados hasta el momento y atendiendo a las isothermas de equilibrio obtenidas se establece que el proceso de adsorción de CO_2 desarrollado por estos materiales tiene lugar en dos pasos: uno de ellos basado en una captura rápida del CO_2 gaseoso en los centros básicos presentes en la superficie del material (que algunos autores denominan fisisorción y otros reacción química reversible rápida) y otro consistente en una adsorción de cinética lenta/intermedia a continuación del paso primero (quimisorción). De este modo la adsorción rápida se incrementaría con la presión, motivo por el cual se ha observado que la capacidad de captura de estos materiales se incrementa considerablemente al aumentar dicho parámetro [91, 124, 148]. Asimismo, lo que se observa generalmente es que a bajas temperaturas la adsorción superficial domina mientras que, a altas temperaturas, lo hace la química. Además, la capacidad de captura de estos materiales decrece a medida que se incrementa la temperatura [26].

Es por ello que aunque generalmente se afirma que estos materiales se ajustan a la isoterma de Langmuir en la región de bajas presiones (denominada de tipo I según la clasificación IUPAC y tal y como ya se ha indicado correspondiente a una adsorción en monocapa característica de un proceso únicamente de quimisorción), al estudiar su comportamiento también a presiones elevadas generalmente se establece que estos materiales presentan isothermas de adsorción de tipo IV características de materiales mesoporosos (tamaño de poro entre 2-50 nm) y correspondientes a un mecanismo de adsorción en multicapa. Estas curvas de adsorción se caracterizan por presentar una pendiente pronunciada en la región de bajas presiones (que se correspondería con una adsorción heterogénea asociada tanto a la presencia de sitios de adsorción débiles como fuertes y que se asociarían con la adsorción superficial rápida y la quimisorción anteriormente citadas) y una pendiente prácticamente vertical cuando se incrementa la concentración de CO_2 , hecho fundamentalmente asociado a la adsorción superficial [128]. Asimismo dichas isothermas presentan un ciclo de histéresis indicativo de que las curvas de adsorción y desorción difieren y formado debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Generalmente se establece que estos materiales presentan una histéresis del tipo H3, característicos al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas como lo son las arcillas pilareadas y que indica que en estos materiales se produce una adsorción en multicapa hasta que se alcanza una presión relativa concreta a partir de la cual se produce la condensación capilar [91].

Otros autores sin embargo han indicado que estos materiales presentan una isoterma de adsorción de tipo III donde la cantidad de gas adsorbido se incrementa con la presión, lo cual se atribuye a la formación de capas adicionales de moléculas de gas fisisorbidas [82, 84].

La Figura 9 muestra los tipos de isothermas de adsorción existentes.

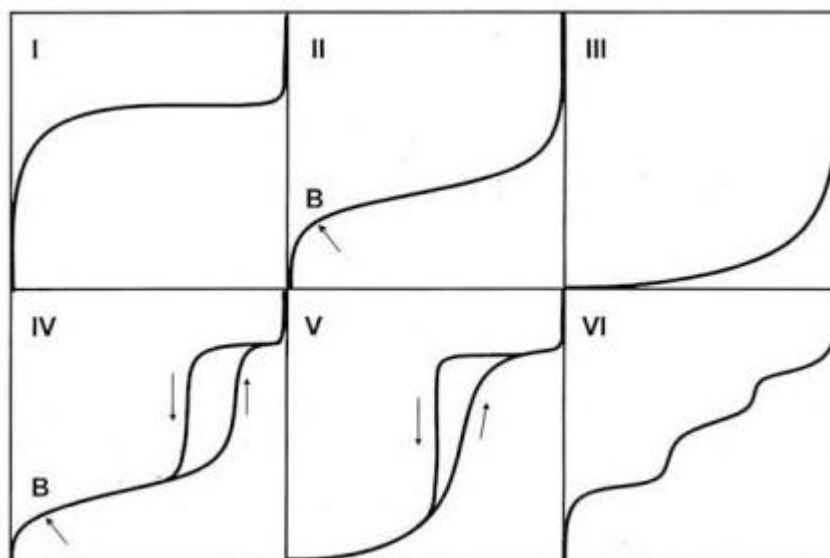


Figura 9. Tipos de isothermas de adsorción existentes, según la clasificación IUPAC.

La formación de carbonatos de diferente tipo sería la causante de la adsorción de cinética lenta/intermedia. Generalmente se establece que los carbonatos formados por estos materiales en presencia de CO_2 pueden ser unidentados, bidentados y bicarbonatos. Todas estas especies salvo los carbonatos unidentados desaparecen a $T < 400^\circ\text{C}$. En general se establece que la adsorción está mayoritariamente controlada por los sitios de adsorción más débiles, esto es, los carbonatos bidentados, que desaparecen a $T < 100^\circ\text{C}$, y los bicarbonatos, que desaparecen a temperaturas próximas a los 200°C [91, 92].

4.4 Regeneración

Las hidrotalcitas presentan una buena capacidad de regeneración. Generalmente, el perfil de desorción de estos materiales presenta dos fases, una rápida y una lenta. De este modo, una gran parte del CO_2 se recupera en los primeros minutos de desorción, lo cual se asocia a la liberación del CO_2 fisi- o quimisorbido en monocapa en la superficie del material. A continuación se libera poco a poco el CO_2 correspondiente al proceso de adsorción lento y sin llegar a ser nunca cero, probablemente debido al CO_2 existente en la estructura del material [97].

La desorción de estos materiales se ha realizado tanto por cambio de presión (PSA) como por cambio de temperatura (TSA). Generalmente se establece que el porcentaje de CO_2 desorbido se maximiza optimizando la temperatura empleada para ello, habiéndose mostrado

que sólo despresurizando el nivel de desorción alcanzado es más bien pobre [125]. Algunos autores señalan que a temperaturas próximas a 400°C y en condiciones húmedas estos materiales han llegado a mostrar niveles de desorción de entre un 75% y un 90% [92].

El efecto positivo del empleo de vapor durante el proceso de regeneración de las hidrotalcitas ha sido ampliamente documentado en la literatura [124, 129]. Algunos autores han señalado que la recuperación del CO₂ contenido en el adsorbente puede ser de entre un 30-40% superior al emplear vapor y nitrógeno que únicamente empleando este último en el proceso de regeneración, incrementándose dicha recuperación al incrementar la cantidad de vapor empleado para una cantidad de gas de purga dado [125]. Se prefiere el uso de vapor al de otros gases debido a la facilidad para separarlo de la corriente de purga por condensación [26].

Por último algunos autores sostienen que la desorción completa de estos materiales ocurre sólo cuando la temperatura de desorción y de pretratamiento son la misma [86]. Por otra parte también se ha establecido que el método de preparación de las hidrotalcitas puede condicionar profundamente el proceso de regeneración de las mismas [91].

4.5 Comportamiento en ensayos cíclicos. Resistencia térmica.

Estos compuestos presentan un buen comportamiento cíclico y estabilidad térmica en intervalo de temperatura empleado en procesos SEWGS [131, 132].

En general se establece que existe un número de ciclos necesario para que estos materiales alcancen una capacidad de captura estable, sin embargo dicho número difiere considerablemente en función de los autores. Considerando únicamente el intervalo de temperatura de interés algunos estudios señalan la necesidad de 75 ciclos para que el material adsorbente muestre un comportamiento estable [76] mientras que otros señalan que con 10 ciclos sería suficiente [37]. Considerando condiciones específicas de procesos SEWGS (tanto el intervalo de temperaturas como el de presiones y la presencia de vapor) también existe divergencia entre los diferentes autores.

En general estos materiales muestran pérdidas de entre un 5-10% de su capacidad de captura en ensayos cíclicos respecto a la capacidad de captura inicial. Esa pérdida se asocia tanto a la existencia de una reacción química irreversible [97] como a fenómenos como la sinterización del material y disminución en su área superficial conforme avanza el número de ciclos [86].

4.6 Influencia de la presencia de impurezas

Se ha demostrado que las hidrotalcitas del tipo Mg-Al-CO₃ dopadas con K₂CO₃ capturan CO₂ y H₂S reversiblemente [183]. Esto implica que estos materiales podrían emplearse para la eliminación simultánea de CO₂ y H₂S presentes en el gas de síntesis ácido producido en procesos de gasificación. Asimismo, se ha probado que la presencia de NH₃ no afecta a la capacidad de adsorción de estos materiales [184]. Sin embargo, son capaces de adsorber SO₂ irreversiblemente y preferencialmente para formar sulfitos y sulfatos, incluso a concentraciones bajas (0,1%). Esto implica que se requiere una unidad de FGD (desulfuración de gases de combustión) antes de la eliminación del CO₂ de la corriente gaseosa producida en procesos de captura en postcombustión [185].

4.7 Compatibilidad

Las hidrotalcitas aquí estudiadas presentan una buena compatibilidad con catalizadores propios de procesos SERP [97, 167]. Así, van Selow y col. [129] demostraron que dicho material mantenía su capacidad de captura (1,12 mol de CO₂/kg de adsorbente) a T=400°C y P=28 bar tras mezclarlo con un catalizador de Fe-Cr en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción.

En base a la revisión del estado del arte presentada hasta el momento de los principales materiales adsorbentes y sistemas empleados en condiciones de reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS), esta Tesis doctoral centrará su estudio en el desarrollo de materiales adsorbentes y su mejora mediante la propuesta y estudio de diversos tipos de sistemas (sólidos adsorbentes, un sistema híbrido adsorbente-catalizador y un material bifuncional adsorbente-catalizador) para su aplicación a la captura de CO₂ con producción de H₂ en este tipo de procesos.





OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN



En el último siglo la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera ha ido creciendo constantemente debido a la actividad humana. Las emisiones de CO₂, principal gas causante del efecto invernadero tras el vapor de agua y el más importante de los relacionados con las actividades humanas, proceden fundamentalmente del sector transporte, del sector terciario (doméstico y servicios) y del sector eléctrico, siendo este último el responsable de aproximadamente un 78% de las mismas. Las alternativas que se proponen para una reducción en dichas emisiones se basan en la reducción del consumo de energía primaria, en un uso más eficiente y responsable de las fuentes de energía, en el uso de energías renovables (libres de carbono) o energía nuclear o en el empleo de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). Dado que los combustibles fósiles constituyen todavía una de las principales fuentes empleadas para la producción de energía eléctrica, el desarrollo de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ aplicables a este tipo de procesos desempeña un papel muy importante.

Entre las diferentes tecnologías que actualmente se están investigando para la captura de CO₂ con producción de H₂ se pueden mencionar la separación mediante membranas, la absorción química, la separación criogénica, la absorción física o la adsorción gas-sólido mediante materiales adsorbentes.

Dentro de este marco, el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es el desarrollo de materiales adsorbentes y su mejora mediante la propuesta y estudio de diversos tipos de sistemas (adsorbente solo, sistema híbrido adsorbente-catalizador y material bifuncional adsorbente-catalizador) para su aplicación a la captura de CO₂ en procesos de gasificación y más concretamente en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS), proporcionando de este modo nuevos avances en la tecnología de captura de CO₂ con producción de H₂ en precombustión.

Para lograr este objetivo, este trabajo se desglosa en cuatro partes fundamentales y bien diferenciadas con un objetivo concreto en cada una de ellas:

- Seleccionar el material adsorbente que presente las mejores características en términos de capacidad de captura de CO₂ y selectividad hacia el mismo en presencia de vapor de agua en el intervalo de temperaturas de la reacción water gas shift mejorada por adsorción, esto es, entre 300°C-500°C. Para ello, en primer lugar y tras una búsqueda bibliográfica exhaustiva se preseleccionaron las familias de materiales más adecuadas para llevar a cabo

la captura de CO₂ en el intervalo de temperaturas de interés. A continuación con estos materiales se llevaron a cabo una serie de estudios termogravimétricos previos con mezclas binarias CO₂/N₂. Por último, los materiales preseleccionados tras estos ensayos se caracterizaron y se sometieron a estudios de captura de CO₂ en termobalanza en seco y con bajos contenidos en agua para llevar a cabo la selección final. Paralelamente a estos estudios otro objetivo fue el valorar la influencia de la adición de agentes promotores en la capacidad de captura de CO₂ por parte de las muestras de cada una de las familias de materiales preseleccionadas que mejor comportamiento habían mostrado hacia la misma en los estudios de captura desarrollados.

- Evaluar, mediante estudios isoterms de captura de CO₂ realizados a escala laboratorio, la influencia que parámetros como la presión parcial de CO₂, la presencia de vapor, el método de regeneración, la velocidad espacial y la composición del gas de alimentación pueden ejercer en la capacidad de captura del material seleccionado. De este modo se seleccionaron las condiciones óptimas de operación para los ensayos posteriores. Determinar la influencia de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K en los mecanismos mayoritarios de captura de CO₂ en los materiales tipo hidrotalcita empleados.
- Estudiar el material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS a escala laboratorio. Se estudió la actividad catalítica del adsorbente hacia la reacción water gas shift (WGS) a diferentes temperaturas así como la influencia que este parámetro ejerce en su capacidad de captura con objeto de determinar la temperatura que optimiza su funcionamiento en este tipo de procesos. Por otra parte se evaluó cómo afecta la presencia de H₂S en la alimentación a la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente seleccionado.
- Estudiar los sistemas propuestos (sistema híbrido adsorbente-catalizador y material bifuncional adsorbente-catalizador) en procesos SEWGS/WGS y

compararlos en términos de capacidad de captura y actividad catalítica con el sistema constituido por el adsorbente solo. Para ello, en primer lugar se determinó la relación en volumen entre adsorbente y catalizador adecuada del sistema híbrido en las condiciones empleadas. A continuación se comparó su funcionamiento en ensayos cíclicos con el del adsorbente solo en ensayos análogos llevados a cabo con gas dulce. Se hizo lo propio al emplear gas ácido, comparando en este caso el funcionamiento en ensayos cíclicos del material bifuncional adsorbente-catalizador con el presentando por el adsorbente solo en las mismas condiciones. Se analizaron las ventajas e inconvenientes de las diferentes propuestas estudiadas.





ORGANIZACIÓN DE LA TESIS



De acuerdo con el artículo 4.4 del Real Decreto 1393/2007 del 29 de octubre la presente Tesis Doctoral se presenta como un compendio de publicaciones. Se incluyen así en primer lugar una **Introducción**, en la que se presenta una revisión del estado del arte de los principales materiales adsorbentes y sistemas desarrollados hasta el momento para capturar CO₂ en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción y los **Objetivos y el Alcance de la Investigación**. A continuación, una **Discusión Integradora**, donde se resumen los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación y, finalmente, un apartado de **Conclusiones y Trabajo Futuro**. Los diferentes resultados obtenidos así como la información detallada de los diferentes procedimientos y condiciones experimentales empleados se detallan en las Publicaciones I-IV. Por último, los resultados más representativos de las tareas de investigación desarrolladas que no se encuentran especificadas en las publicaciones pero a cuyos principales resultados sí se hace referencia en la Discusión Integradora se presentan en los Anexos II y III. La totalidad del trabajo de investigación realizado correspondiente tanto al Anexo II como a los resultados presentados en la Discusión Integradora no presentes ni en las publicaciones ni en los anexos se encuentran en la actualidad pendiente de publicación.

The background of the page features an abstract graphic design. On the left side, there are several overlapping, curved, light blue and white geometric shapes that resemble stylized architectural elements or flowing liquid. A thick, dark blue curved line runs vertically through the middle of these shapes. In the bottom right corner, there is a triangular area filled with a halftone dot pattern, transitioning from light blue to white.

DISCUSIÓN INTEGRADORA



En este apartado se resumen las actividades realizadas más significativas y los resultados más relevantes obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación. La información detallada de los diferentes procedimientos y condiciones experimentales empleados se encuentra recogida en las publicaciones incluidas en el presente documento. La totalidad de los resultados obtenidos se detalla en dichas publicaciones y en los diferentes Anexos aquí incluidos. Las publicaciones son las siguientes:

Publicación I: Marta Maroño, Yarima Torreiro, Lucía Montenegro, José María Sánchez. Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes. *Fuel* (2014), 116: 861-870.

Publicación II: Marta Maroño, Yarima Torreiro, Luis Gutiérrez. Influence of steam partial pressures in the CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (2013), 14:183-192.

Publicación III: Marta Maroño, Yarima Torreiro, Domingo Cillero, José María Sánchez. Experimental studies of CO₂ capture by a hybrid catalyst/adsorbent system applicable to IGCC processes. *Applied Thermal Engineering* (2015), 74:28-35.

Publicación IV: Yarima Torreiro, Marta Maroño, José María Sánchez. Study of sour water gas shift using hydrotalcite based sorbents. *Fuel* (2017), 187: 58-67.

El fin último de este trabajo de investigación es el estudio de materiales adsorbentes así como la propuesta y estudio de diferentes sistemas híbridos (mezclas adsorbente-catalizador y un nuevo material bifuncional adsorbente-catalizador) para su utilización en procesos de captura de CO₂ con producción de H₂ en procesos de gasificación y, más concretamente, en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS). Los resultados obtenidos se pueden estructurar en los siguientes bloques:

1) Estudios de selección del material adsorbente más adecuado para su uso en procesos SEWGS.

- a. Preselección de materiales sólidos regenerables. Caracterización inicial (propiedades texturales, estructura, análisis termogravimétrico). Determinación de la temperatura de calcinación mínima para la captura.*
- b. Efecto de la temperatura de calcinación en la composición de los materiales.*
- c. Estudios preliminares de captura de CO₂ en termobalanza con gas seco y con bajos contenidos en agua. Selección del adsorbente más prometedor.*
- d. Estudios de mejora de la capacidad de captura de los materiales estudiados mediante la impregnación con agentes promotores.*

2) Estudios isotermos de captura de CO₂ a escala de laboratorio para el material seleccionado.

- a. Efecto de la presión.*
- b. Efecto del contenido de vapor de agua.*
- c. Influencia de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K.*
- d. Efecto del método de regeneración.*
- e. Efecto de la velocidad espacial.*
- f. Efecto de la composición del gas de alimentación.*

3) Estudios del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS a escala laboratorio. Influencia de la temperatura y presencia de H₂S en su capacidad de captura y actividad catalítica.

- a. Influencia de la temperatura en la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente en procesos SEWGS/WGS.*
- b. Influencia de la presencia de H₂S en la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente en procesos SEWGS/WGS.*

4) Estudio de los sistemas híbridos propuestos (sistema híbrido adsorbente-catalizador, material bifuncional adsorbente-catalizador) en procesos SEWGS/WGS.

- a. Estudio del comportamiento del sistema híbrido adsorbente-catalizador en procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas dulce. Comparación con el material adsorbente seleccionado.*
- b. Estudio del comportamiento de un material bifuncional en procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas ácido. Comparativa con el material adsorbente seleccionado.*

A continuación se describen con detalle las tareas de investigación más significativas y los resultados más destacados obtenidos en cada uno de los bloques presentados.

1) Estudios de selección del material adsorbente más adecuado para su uso en procesos SEWGS.

Estos estudios constituyeron la primera actividad de esta tesis. Se llevó a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva que permitió la identificación de tres familias de materiales como los más adecuados para llevar a cabo la captura de CO₂ en el intervalo de temperaturas de interés, entre 300°C y 500°C, que corresponde a las temperaturas empleadas dentro de los procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción. Los materiales preseleccionados han sido:

- materiales basados en hidróxidos de magnesio: hidrotalcitas.
- materiales basados en carbonatos de magnesio: dolomitas, magnesitas.
- materiales basados en silicatos de magnesio: sepiolitas.

Mediante termogravimetría se estudió la capacidad de captura de CO₂ de los diferentes materiales preseleccionados en un intervalo de temperaturas comprendido entre 300°C-500°C. Se llevaron a cabo una serie estudios termogravimétricos previos con mezclas binarias CO₂/N₂ con objeto de seleccionar los materiales más prometedores de entre todos los considerados en un primer momento. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluyó que los materiales con una mayor capacidad de captura hacia el CO₂ son las hidrotalcitas mientras que de la familia de los carbonatos únicamente las dolomitas presentaban una cierta afinidad hacia el CO₂. En el caso de las sepiolitas la capacidad de captura observada fue muy baja.

Es por ello que como resultado de estos resultados preliminares la investigación se centró en el estudio de dos materiales: hidrotalcitas y dolomitas.

a. Preselección de materiales sólidos regenerables. Caracterización inicial (propiedades texturales, estructura, análisis termogravimétrico). Determinación de la temperatura de calcinación mínima para la captura.

Se estudió el funcionamiento de tres hidrotalcitas comerciales con diferentes relaciones Mg/Al (K-MG30, K-MG61 y K-MG70) y condiciones de pretratamiento e impregnadas con diferentes porcentajes de K₂CO₃ y de dos dolomitas naturales con distintos

orígenes y relación Ca/Mg (dolomita española (ES) y dolomita italiana (IT)) con el fin de seleccionar el mejor adsorbente para procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción (SEWGS) (Tabla 1, Publicación I).

Tal y como se ha visto en la Introducción del presente documento las dolomitas medio calcinadas ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) permitirán el empleo del MgO para la captura de CO_2 en el intervalo de temperaturas de interés. Es por ello que se busca una temperatura de calcinación de estos materiales que permita que la conversión de la estructura dolomítica a MgO esté maximizada y que el CaCO_3 no se haya convertido a CaO. En cuanto a las hidrotalcitas, interesa emplear una temperatura de calcinación en la que los grupos hidroxilo y carbonato se hayan descompuesto totalmente pero sin dar lugar a la formación de espinela, (que como ya se ha mencionado en la Introducción es una fase irreversible en el intervalo de temperaturas empleado), dando lugar a los óxidos mixtos responsables de la captura de CO_2 por parte de estos materiales.

Dado que el mecanismo por el cual se produce la retención del CO_2 en los materiales estudiados va a depender de sus propiedades físicas y/o químicas, en este trabajo las principales propiedades de interés, son:

- Área superficial
- Estructura y composición química
- Comportamiento térmico

En primer lugar se estudiaron las **propiedades texturales** de las diferentes muestras (área superficial y volumen de poro) por medio de isothermas de adsorción. Los resultados obtenidos (Tabla 2, Publicación I), se resumen a continuación:

- **HIDROTALCITAS:** Los materiales estudiados en este trabajo describen isothermas tipo IV, siendo fundamentalmente materiales mesoporosos (tamaño de poro entre 2-50 nm) con una cierta presencia de macroporos (tamaños superiores a 50 nm). El volumen de microporos es muy pequeño por lo que la contribución del efecto de “llenado de poros” no puede considerarse muy elevada. Además, las superficies específicas obtenidas son bajas comparadas con las que suelen mostrar este tipo de materiales, ya que en este trabajo de investigación las hidrotalcitas han sido previamente tratadas con K_2CO_3 , que ha podido bloquear los poros y reducir la superficie específica de las muestras. El orden observado en los valores de dichas superficies es el que sigue: K-MG30>K-MG61>K-MG70.

- **DOLOMITAS:** Los resultados obtenidos para la dolomita ES indican que dicho material describe una isoterma del tipo II tratándose por tanto de un sólido macroporoso o no poroso. Tanto su área superficial como su volumen de microporos es muy bajo. En el caso de la dolomita IT no fue posible medir ni su volumen de poros ni su área BET. Esto podría deberse a que el material no es poroso o los poros se han cerrado por algún motivo durante un tratamiento en origen.

Estos resultados indican que no cabe esperar una contribución importante de la adsorción física por parte de estos materiales en el proceso de captura de CO₂.

Para conocer la estructura de los materiales tal y como fueron suministrados se realizaron ensayos por difracción de rayos X, (DRX) (Figuras 3 y 5, Publicación I).

- **HIDROTALCITAS:** Tan sólo la muestra K-MG70 presenta estructura original de hidrotalcita mientras que las otras dos muestras presentan una estructura más típica de los óxidos resultantes de una calcinación previa en origen además de mostrar la presencia de K₂CO₃ y K-dawsonita, un carbonato mixto de K y Al (KAl(CO₃)₂(OH)₂). De acuerdo con la información facilitada por el suministrador, la primera muestra no ha sido previamente calcinada mientras que las otras dos sí, lo cual justifica las estructuras observadas.
- **DOLOMITAS:** Las dos dolomitas empleadas muestran la estructura típica de este tipo de compuestos (basada fundamentalmente en carbonato de magnesio y calcio, CaMg(CO₃)₂).

Finalmente y para determinar la temperatura de calcinación mínima a la que se forman los compuestos químicos anteriormente mencionados y responsables de la captura de CO₂, los materiales empleados se caracterizaron atendiendo a su comportamiento térmico (análisis termogravimétricos, TGA) (Figuras 2 y 4, Publicación I). Los resultados obtenidos se resumen a continuación:

- **HIDROTALCITAS:** A partir de las curvas obtenidas en el análisis termogravimétrico de las muestras estudiadas se determinó que se requiere una temperatura mínima de calcinación de 600°C para garantizar que todo el CO₂ ha sido liberado de la estructura de las mismas, de modo que estarían así listas para capturar el máximo posible de dicho compuesto.

La liberación total de este compuesto en el espacio interlaminar de estos materiales a $T=600^{\circ}\text{C}$ ha sido corroborada mediante un espectrómetro de masas (Figura 4, Publicación II).

- **DOLOMITAS:** Se observó que la dolomita ES se descompone en varios pasos, presentando una pérdida de masa entre 300°C - 400°C que podría corresponderse con la descomposición del MgCO_3 para formar MgO , dando de este modo dolomita medio calcinada, que tal y como se ha mencionado anteriormente es el material que interesa para llevar a cabo la captura de CO_2 en las condiciones empleadas. En cuanto a la dolomita IT se observa que no existe ningún tipo de descomposición hasta los 800°C , momento en el que la pérdida de peso que se produce se corresponde con la transformación directa de la dolomita en los óxidos correspondientes. No sufre por tanto transformaciones intermedias y se transforma directamente en MgO y CaO .

Los resultados termogravimétricos obtenidos para las muestras estudiadas sugieren que:

- En el caso de las hidrotalcitas, una temperatura mínima de calcinación de 600°C podría garantizar que prácticamente todo el CO_2 se ha liberado de la estructura y que los materiales estarían preparados para capturarlo de nuevo.
- En el caso de la dolomita ES y empleando la misma temperatura de calcinación podría estar presente la dolomita medio calcinada. En el caso de la dolomita IT los resultados obtenidos sugieren que se requiere una temperatura mínima de calcinación de 800°C para lograr algún tipo de modificación en su estructura.

Además, dado que el proceso que se estudia tiene lugar a temperaturas en el intervalo de 300°C - 500°C es necesario preparar/estabilizar previamente los adsorbentes a una temperatura más elevada y comprobar el efecto que dicha temperatura ejerce sobre la estructura y propiedades de los materiales.

Con el fin de preseleccionar la temperatura de pretratamiento óptima para la captura de CO_2 por parte de los materiales estudiados y en base a los resultados termogravimétricos obtenidos las diferentes muestras se han calcinado a diversas temperaturas y se han analizado tanto sus propiedades texturales como su estructura química. El programa de calcinaciones establecido se presenta a continuación:

Hidrotalcitas: 600°C y 700°C

Dolomitas: 600°C, 700°C y 800°C

b. Efecto de la temperatura de calcinación en la composición de los materiales.

Con objeto de evaluar la influencia de la temperatura de calcinación en la composición de las diversas muestras empleadas y determinar así la temperatura de pretratamiento óptima para la captura de CO₂ por parte de los materiales estudiados, éstas se caracterizaron atendiendo a sus propiedades superficiales (área superficial y volumen de poro) y su estructura química (DRX).

Las **propiedades superficiales** determinadas para los diferentes adsorbentes (Tabla 2, Publicación I) indicaron que:

- En el caso de las hidrotalcitas, no se puede establecer una relación clara entre la superficie específica y la temperatura de calcinación de los materiales.
- En cuanto a las dolomitas, en el caso de la dolomita IT fresca no fue posible medir ni su volumen de poro ni su área BET (siendo ésta muy baja, 4 m²/g, tras calcinar a 800°C) mientras que la dolomita ES presenta unos valores de área superficial sumamente bajos incluso sin calcinar que no se corresponden con los esperados para este tipo de materiales. La fuerte reducción en el área superficial que se observa en dicha muestra (de 45 a 5 m²/g) tras calcinar a 800°C puede deberse a una sinterización causada por las condiciones extremas de calcinación empleadas.

Los resultados obtenidos por medio de **difracción de rayos X** (Figuras 3 y 5, Publicación I) se resumen a continuación:

- En el caso de las hidrotalcitas (K-MG61 y K-MG70) calcinadas a 600°C es posible identificar una fase mayoritaria de MgO y dos fases minoritarias formadas por carbonato potásico hidratado (K₂CO₃ x 1,5 H₂O) y K-dawsonita. La presencia de un contenido elevado en Al, como es el caso de la hidrotalcita K-MG30, dota al material de una naturaleza muy amorfa proporcionando picos anchos en el difractograma que impiden una identificación clara de los compuestos cristalinos presentes en la misma. No obstante se observa la presencia de óxido de magnesio (MgO) y de carbonato potásico (K₂CO₃) tanto en las muestras calcinadas a 600°C como a 700°C y de la fase espinela (Mg₂Al₂O₄) en el material calcinado a 700°C, compuesto que también se observa en el material K-MG61 calcinado a 700°C. El mayor contenido en magnesio del material K-MG70 hace que sea la única muestra

en la que no se observa la formación de la fase espinela cuando ésta se calcina a 700°C.

- En el caso de las dolomitas, la dolomita ES calcinada a 600°C presenta un difractograma en el que coexisten la estructura original de dolomita, MgO y una pequeña cantidad de CaO y CaCO₃. Calcinada a 700°C prácticamente desaparece la fase dolomítica y se incrementa la cantidad de MgO y CaO. A 800°C la dolomita ES se ha convertido totalmente en MgO y CaO. En cuanto a la dolomita IT, tras la calcinación a 600°C la estructura de dolomita original y el CaCO₃ están mayoritariamente presentes. Los óxidos constituyentes de la misma (MgO, CaO) se forman únicamente tras la calcinación a 800°C donde todavía se aprecia la presencia de una pequeña cantidad de CaCO₃. Los resultados obtenidos con estos materiales permiten determinar que ninguna de las muestras dolomíticas empleadas en este trabajo muestran la descomposición térmica correspondiente al equilibrio.

Con los resultados obtenidos en ambos tipos de análisis se observó que efectivamente la temperatura de calcinación provoca variaciones significativas tanto en la composición de los diferentes adsorbentes como en su estructura. En ellos asimismo se determinó que en el caso de las hidrotalcitas los óxidos mixtos responsables de la captura están presentes a 600°C. Se observó además que ésta es la única temperatura en la que una de las muestras de dolomita (dolomita ES) presenta una composición próxima a la del equilibrio. Es por estas consideraciones que se preseleccionó esta temperatura de calcinación como la más adecuada para la realización de los ensayos preliminares de captura en termobalanza aunque en ciertos casos se probará también algún material calcinado a más temperatura.

c. Estudios preliminares de captura de CO₂ en termobalanza con gas seco y con bajos contenidos en agua. Selección del adsorbente más prometedor.

Los materiales empleados (hidrotalcitas y dolomitas) se calcinaron a 600°C. Para conocer su capacidad de captura de CO₂ en el intervalo de temperaturas deseado, se llevaron a cabo una serie de ensayos de captura en termobalanza tanto en condiciones secas como en presencia de agua (1,7% v/v) a presión atmosférica, T=300°C y empleando una corriente de alimentación de 15% CO₂/N₂.

Los resultados de captura de CO₂ obtenidos en condiciones secas (Figura 6, Publicación I) mostraron que el material K-MG61 es aquel que presenta una mayor

capacidad de captura en el intervalo de temperaturas estudiado (ganancia en masa en torno a un 1% frente a valores próximos a 0,6% en las otras dos hidrotalcitas estudiadas).

Cabe destacar que las dolomitas estudiadas prácticamente no experimentaron ganancia en masa en dicho intervalo (siendo dicha ganancia nula en el caso de la dolomita IT).

Destaca asimismo la diferencia en los perfiles de captura mostrados por las hidrotalcitas y las dolomitas. Mientras las curvas de las primeras muestran una rápida ganancia en masa inicial seguida de una captura de CO_2 continua a medida que desciende la temperatura y que parece sugerir que el mecanismo de captura de CO_2 de estos materiales en condiciones secas implica tanto procesos de fisisorción como de quimisorción, en el caso de la dolomita ES ésta solo experimenta ganancia en masa al comienzo del proceso (temperaturas de 600°C) y muy probablemente debido a la reacción del CaO presente en la muestra con el CO_2 formando CaCO_3 . El mínimo incremento en masa observado durante el proceso de enfriamiento tras dicha ganancia en masa inicial se debería a una adsorción física.

Teniendo en cuenta que se pretende implementar los materiales adsorbentes estudiados en procesos donde tiene lugar la reacción WGS y dado que en ésta se requiere la presencia de agua para convertir completamente el CO presente en el gas de alimentación a CO_2 e H_2 siendo además recomendado el uso de un exceso de vapor con objeto de evitar la presencia de reacciones secundarias indeseadas como de desproporcionación o metanación, es necesario estudiar el efecto que la presencia de vapor de agua puede ejercer en su comportamiento, y, especialmente, en su capacidad de captura de CO_2 .

Es por ello que se han repetido los ensayos de captura en termobalanza en presencia de agua (1,7% v/v).

En estos ensayos la dolomita IT se calcinó a 800°C debido a que calcinada a 600°C no experimentaba ningún tipo de ganancia en masa en el intervalo de temperaturas estudiado durante los ensayos de captura realizados con el gas de alimentación seco. Se seleccionó esta temperatura atendiendo tanto al perfil termogravimétrico de esta muestra como a los resultados de los análisis por DRX llevados a cabo tras la calcinación de la misma a las temperaturas anteriormente señaladas.

Tanto en las muestras de hidrotalcita como de dolomita se observó que en presencia de agua durante la captura se produce un aumento de la ganancia en masa respecto a los ensayos realizados con gas de alimentación seco en el intervalo de temperaturas estudiado. En el caso del material K-MG61 dicho incremento respecto a los ensayos realizados con gas de

alimentación seco fue inferior a 0,1% mientras que para las otras dos muestras de hidrotalcita estudiadas dicho valor se observó próximo a 0,1% en el caso de la muestra K-MG70 y a 0,3% en el caso de la muestra K-MG30. En el caso de la dolomita ES dicho incremento se aproximaba a un 0,2%. Por último, la dolomita IT experimentó una ganancia en masa aproximadamente un 0,8% superior en los ensayos realizados con gas húmedo respecto a los realizados con gas seco.

En lo que se refiere a las dolomitas (Figura 7, Publicación I), la presencia de agua en el proceso de captura de CO₂ causa un efecto positivo si bien es cierto que los materiales, tal y como se había observado en los ensayos de captura en seco, se saturan prácticamente de forma instantánea no presentando un incremento de masa significativo durante todo el intervalo de temperaturas de interés.

En lo referente a las hidrotalcitas (Figura 5, Publicación II) a partir de los resultados obtenidos se concluyó que la hidrotalcita K-MG61 es aquella que proporciona mejores resultados en el intervalo de temperaturas estudiado. Es la muestra que presenta un mayor compromiso entre una capacidad de captura de CO₂ elevada y mayor selectividad hacia el mismo. Es el material que presenta una menor variación del incremento en masa experimentado en los ensayos con gas de alimentación seco y húmedo, sugiriendo que las variaciones de dicho incremento observadas en las otras dos muestras de hidrotalcita podrían deberse a la captura de agua y no de CO₂.

Al comparar los resultados relativos a capacidad de captura con los valores de área superficial de los diferentes materiales se ha constatado que no es posible establecer una relación entre la capacidad de captura presentada por las hidrotalcitas y su área superficial. De hecho, el orden seguido en la capacidad de captura según los datos obtenidos en termobalanza para los materiales estudiados es: K-MG61>K-MG30>K-MG70 mientras que el orden en el área superficial para las muestras calcinadas a 600°C es K-MG30>K-MG70>K-MG61 (Tabla 2, Publicación I).

Para confirmar la temperatura de calcinación preseleccionada como óptima para la preparación de las hidrotalcitas estudiadas se realizaron los ensayos de captura con gas de alimentación húmedo (1,7% v/v de agua) con las muestras de hidrotalcitas calcinadas a 700°C. Los resultados obtenidos se compararon con los resultantes de los ensayos análogos realizados con los materiales calcinados a 600°C (Figura 9, Publicación I). A partir de dicha comparativa se concluyó que el material con una mayor capacidad de captura es la hidrotalcita K-MG61, siendo para este material y para el K-MG30 mayor su capacidad de captura cuando se calcinan

a 600°C. En el caso del material K-MG70 la capacidad de captura de CO₂ es ligeramente superior cuando éste se calcina previamente a 700°C.

Atendiendo a los resultados obtenidos por DRX de las muestras calcinadas a 600°C y 700°C (Figura 3, Publicación I), una mayor presencia de especies K-Al en las muestras K-MG61 y K-MG30 calcinadas a 600°C sería la responsable mayoritaria de la captura mientras que la mayor presencia de la fase espinela en las muestras calcinadas a 700°C mermaría la formación de dichos compuestos disminuyendo así la captura. El difractograma del material K-MG70 calcinado a 700°C no muestra la presencia de la fase espinela, lo que sugiere que materiales con una relación Mg/Al más elevada (K-MG70, Mg/Al=3) y alejada de la estequiométrica de la espinela (Mg/Al=0,5) presentan una resistencia mayor frente a la formación de la misma cuando son calcinados. La ausencia de este compuesto justificaría que este material capture más CO₂ calcinado a 700°C que a 600°C. Las diferencias mostradas en los difractogramas de esta muestra calcinada a 600°C y a 700°C (a 700°C no se aprecian los compuestos de K-Al responsables de la captura en los otros dos materiales) indican la existencia de un mecanismo de captura mayoritario diferente en esta muestra basado en su elevado contenido en magnesio.

Los resultados obtenidos hasta el momento sugerían que los mecanismos mayoritarios de captura y la temperatura de calcinación óptima de las muestras para la captura de CO₂ varían en función de la relación Mg/Al de las mismas. Estos resultados se confirmaron llevando a cabo una serie de ensayos de captura de CO₂ con los diferentes materiales calcinados previamente a 600°C y 700°C a escala laboratorio en un reactor de microactividad. Los resultados obtenidos, pendientes de publicación, permitieron confirmar el material K-MG61 (relación Mg/Al=2) calcinado a 600°C como el más adecuado para emplear en procesos de captura de CO₂ en el intervalo de temperaturas de interés.

Antes de proseguir con la investigación se confirmó mediante la realización de una serie de ensayos de adsorción-desorción que la temperatura de desorción preseleccionada (500°C) era suficiente para garantizar la liberación prácticamente completa del CO₂ por parte de este material (liberación de CO₂ próxima al 97% del alimentado). Los resultados obtenidos en estos estudios isoterms confirmaron que las muestras deberían prepararse a temperaturas iguales o superiores a 600°C para garantizar que las ganancias y pérdidas de masa se deben al CO₂ y no a otras transformaciones del material debidas a la temperatura.

d. Estudios de mejora de la capacidad de captura de los materiales estudiados mediante la impregnación con agentes promotores.

En paralelo a los estudios termogravimétricos llevados a cabo con las familias de materiales preseleccionadas (hidrotalcitas comerciales y dolomitas naturales), en esta investigación se planteó la realización de una serie de modificaciones en las muestras de cada familia que mejor comportamiento habían mostrado hacia la captura de CO_2 para así intentar mejorarla. Se planteó para ello la adición de diferentes agentes promotores identificados previamente como adecuados y utilizando el método de impregnación húmeda incipiente. En concreto se impregnó una muestra de dolomita ES con un 17% y un 20% en peso de K_2CO_3 y una muestra de hidrotalcita K-MG61 con un 5-15-25% en peso de lantano. El lantano fue seleccionado debido a su carácter fuertemente electronegativo. Dicha electronegatividad ha sido extensamente documentada en la bibliografía como la responsable de la formación de un mayor número de sitios básicos donde se favorecería la formación de especies carbonatadas cuando se impregnan materiales tipo hidrotalcita.

Los resultados obtenidos, pendientes de publicación, se resumen a continuación. En el Anexo II de la presente Tesis Doctoral se incluyen las gráficas más representativas que permiten contrastar la información aquí mostrada:

- ✓ En el caso de la dolomita ES se ha comprobado que la cantidad de agente promotor añadido influye positivamente en la capacidad de captura del adsorbente, incrementándose la ganancia en masa experimentada por el mismo en aproximadamente un 0,2% en el intervalo de temperaturas estudiado respecto al material sin impregnar. Asimismo existe una cantidad óptima del mismo a añadir que favorece la captura de CO_2 . No obstante en el intervalo de temperaturas de interés, entre 300°C y 500°C, la capacidad de captura de la dolomita ES impregnada es siempre inferior a la de las hidrotalcitas estudiadas. Estos resultados junto con los obtenidos hasta el momento con las muestras sin impregnar (mediante DRX se mostraba que ninguna de las muestras de dolomita estudiadas mostraba la descomposición térmica correspondiente al equilibrio y durante los ensayos de captura realizados en termobalanza prácticamente no experimentaron ganancia en masa en el intervalo de temperatura de interés) motivaron el descarte de las mismas para su uso en procesos SEWGS.
- ✓ En el caso de las muestras de hidrotalcita K-MG61 impregnadas con lantano, el material K-MG61 sin impregnar fue el que presentó una mayor capacidad de captura

en el intervalo de temperaturas estudiado. Cuanto mayor es la cantidad de lantano añadida, menor es el incremento en masa de la muestra y, por ende, su capacidad de captura de CO_2 . Estos resultados indicaron que K y La, dado su radio iónico similar, ocupan la misma región en los materiales estudiados y que existe un porcentaje en peso límite de agente promotor que puede añadirse sobre la hidrotalcita a partir del cual el bloqueo de poros causado por el mismo va en detrimento del incremento en la basicidad causado por la adición de dicho promotor y, por tanto, de su capacidad de captura de CO_2 . A pesar de ello, estos resultados abrieron la puerta a la futura búsqueda de otros cationes que sí puedan mejorar dicha capacidad y que, o bien sustituyan al K en la hidrotalcita base empleada (MG61) o que, en caso de adicionarse sobre aquella ya dopada con este elemento (K-MG61), ocupen una región distinta en su estructura a la ocupada por este último.

Estos resultados ratificaron la idoneidad del material K-MG61 calcinado a 600°C para emplear en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción en el intervalo de temperaturas de entre 300°C - 500°C .

2) Estudios isotermos de captura de CO_2 a escala de laboratorio para el material seleccionado.

Una vez seleccionado el material adsorbente más adecuado para su utilización en el intervalo de temperaturas considerado en esta investigación (300°C - 500°C), se evaluó el efecto de diferentes parámetros en su eficacia de captura de CO_2 con el fin de seleccionar las condiciones óptimas de operación de los diversos sistemas planteados en este trabajo de investigación para la captura de CO_2 en procesos SEWGS (material adsorbente, sistema híbrido adsorbente-catalizador y un material bifuncional adsorbente-catalizador).

Los diferentes ensayos de adsorción fueron realizados en condiciones de isothermicidad en un reactor de lecho fijo que puede albergar hasta 10 g de muestra y operar hasta presiones de 20 bar y temperaturas de 600°C . Los parámetros estudiados y su efecto en la capacidad de captura del material, se presentan a continuación:

a. Efecto de la presión.

Se evaluó el efecto de la presión parcial de CO_2 en la eficacia de captura del material adsorbente seleccionado. Para ello, se estudió su capacidad de captura a presiones comprendidas entre 1-15 bar con un gas de alimentación con 4% CO_2/N_2 , es decir, se

emplearon presiones parciales de CO_2 de entre 0,04-0,6 bar y $T=300^\circ\text{C}$. Los resultados muestran que la forma de la isoterma (Figura 10, Publicación I) es prácticamente lineal en todo el intervalo de presiones estudiado, desviándose así de la isoterma de Langmuir y sugiriendo que presiones parciales altas de CO_2 en la alimentación favorecen la eficacia de captura del adsorbente.

La justificación para este comportamiento puede encontrarse en múltiples factores. En principio no es posible asociarla a la presencia de adsorción física ya que a estas temperaturas (300°C) es muy difícil preservar los enlaces de Van der Waals, que son los que mantienen las moléculas de CO_2 unidas a la superficie del material. Además, como el material se precalcina a 600°C , en esas condiciones la isoterma obtenida muestra la forma correspondiente a una del tipo IV, indicando que se trata de un material fundamentalmente mesoporoso (tamaño de poro entre 2-50 nm). Es por ello que el volumen de microporos es muy pequeño por lo que la contribución del efecto de “llenado de poros” no puede considerarse muy elevada. De hecho y siguiendo con la información arrojada por la caracterización estructural de la muestra, su superficie específica es baja y la bibliografía recoge que no es posible establecer una relación entre las características texturales de estos materiales y su capacidad de captura.

Es necesario por lo tanto buscar la justificación al incremento de la capacidad de captura con la presión en otros fenómenos que se vean favorecidos por una concentración mayor del adsorbato en la superficie del material, tal y como es el caso de la adsorción química.

No obstante la adsorción química es selectiva y una vez ocupado un centro activo éste ya no está libre para captar más CO_2 . La isoterma debería llegar a un valor constante de capacidad de captura, cuando los centros activos estuviesen todos ocupados y el material se saturase. Como al aumentar la cantidad de CO_2 disponible aumenta la fijación de CO_2 , una explicación al fenómeno observado es que las sustancias que se formen sigan poseyendo carácter básico y por lo tanto puedan ir incorporando más moléculas de CO_2 a su estructura. Este proceso se correspondería con la interacción del CO_2 con los sitios básicos presentes en los óxidos mixtos derivados del pretratamiento térmico de la hidrotalcita (principalmente aniones oxígeno).

Los análisis por DRX de las diferentes muestras de hidrotalcita estudiadas tras los ensayos de captura llevados a cabo en termobalanza cuando se empleó gas de alimentación seco mostraban la presencia mayoritaria del carbonato mixto de K y Al K-dawsonita (Figura 6,

Publicación II), que se formaría tras la interacción inicial de las moléculas de CO_2 con los aniones oxígeno presentes en el medio y que justificaría el comportamiento anteriormente descrito.

Los resultados obtenidos sugirieron por tanto que, empleando como alimentación un gas seco, el mecanismo de captura de estos materiales se basa en una reacción reversible rápida inicial que fijaría dicho compuesto a la superficie del material seguida de otra/s reacciones más lentas. El proceso rápido, que se vería favorecido al incrementarse la presión, se correspondería con la interacción del CO_2 con los sitios básicos presentes en los óxidos mixtos derivados del pretratamiento térmico de la hidrotalcita. El proceso lento se correspondería con la formación del carbonato mixto de K y Al K-dawsonita.

Como conclusión puede indicarse que para este material una presión parcial alta de CO_2 en la alimentación favorece la eficacia de captura. Es por ello que en los ensayos realizados a posteriori se emplearon presiones elevadas con objeto de favorecerla.

b. Efecto del contenido de vapor de agua.

Dado que en los diferentes sistemas desarrollados a lo largo de esta Tesis Doctoral para la captura de CO_2 en procesos SEWGS (material adsorbente, sistema híbrido adsorbente-catalizador y material bifuncional adsorbente-catalizador) se va a llevar a cabo la reacción WGS, el gas de alimentación debe llevar un contenido en vapor de agua que sea al menos igual al contenido de CO para garantizar el funcionamiento correcto de la reacción. La cantidad de CO presente en los gases de gasificación es muy variable dependiendo sobre todo del combustible y de las condiciones del proceso. Es importante conocer el efecto de la presencia de vapor de agua en la eficacia de captura del adsorbente y si se consume agua durante el proceso de captura, ya que en ese caso será necesario añadir una cantidad adicional para garantizar que la reacción tiene lugar.

En los ensayos de captura de CO_2 en presencia de agua (1,7% v/v) previamente realizados en termobalanza con los materiales estudiados se observó un efecto positivo de la presencia de vapor de agua en la eficacia de captura de CO_2 en todos ellos.

Para conocer el efecto de la presencia de mayores cantidades de vapor de agua en la capacidad de captura de CO_2 del material seleccionado se llevó a cabo un conjunto de ensayos de adsorción en los que se empleó una presión parcial de CO_2 de 0,34 bar, $T=300^\circ\text{C}$, gas de alimentación 4% CO_2/N_2 y un contenido de vapor de agua entre 0-35% v/v (PH_2O entre 0 y 4,5).

A efectos comparativos se realizaron ensayos en las mismas condiciones con las otras dos muestras de hidrotalcita empleadas a lo largo de este trabajo de investigación empleando un 35% v/v de vapor y calcinadas a la misma temperatura.

El comportamiento de las hidrotalcitas estudiadas confirmó el obtenido previamente en los ensayos realizados en termobalanza, siguiendo las capacidades de captura de las muestras el orden que sigue: K-MG61>K-MG30>K-MG70 y confirmándose a su vez el efecto positivo de la presencia de vapor de agua en la eficacia de captura de CO₂ por parte del material seleccionado, incrementándose su capacidad de captura al aumentar el contenido en vapor en el ensayo (Figura 11, Publicación I). El efecto de la presencia de vapor durante el proceso de captura se observó también al comparar la forma de las curvas de ruptura obtenidas con dicho material en seco y en húmedo (en seco la curva rompe casi verticalmente, lo cual es típico de procesos de quimisorción, mientras que en condiciones húmedas muestra una pendiente ligeramente pronunciada en dos etapas), (Figura 10, Publicación II).

Las diferencias observadas tanto en la capacidad de captura del material seleccionado como en las formas de las curvas de ruptura empleando como alimentación gas seco o húmedo sugirieron que los mecanismos de captura de CO₂ presentes en el mismo se ven influenciados por la presencia de vapor.

Los análisis por difracción de rayos X de cada una de las muestras de hidrotalcita estudiadas tras los ensayos de captura de CO₂ realizados con un 35% v/v de agua mostraron que tras la captura en todos los materiales se identifican claramente los picos característicos de los siguientes compuestos (Figura 11, Publicación II):

- Hidrotalcita
- Meixnerita (hidrotalcita análoga con grupos OH⁻ como aniones compensadores de carga en lugar de iones CO₃²⁻ y cuya obtención podría indicar un defecto de CO₂ en el medio, sugiriendo así la existencia de un valor óptimo de la relación PH₂O/PCO₂ para alcanzar la reconstrucción completa de la estructura). La obtención de este compuesto sugiere que la relación PH₂O/PCO₂ influye en los mecanismos de captura que en cada caso están teniendo lugar, algo que se estudiará con más detalle en el siguiente epígrafe de esta Discusión Integradora.
- Brucita, Mg(OH)₂, que en presencia de CO₂ y H₂O bajo las condiciones estudiadas (300°C y 13 bar) podría haber formado MgCO₃, cuya ausencia en los difractogramas podría deberse a que se descompondría debido a la despresurización de las muestras previa a los análisis por difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos mostraron que el “efecto memoria” de estos materiales puede producirse incluso después de haberlos calcinado a 600°C, proporcionando un mecanismo eficaz de captura en condiciones de procesos SEWGS.

Tras la captura se observó, además, un importante cambio en la región de los carbonatos, formándose el carbonato potásico de hidrógeno hidratado ($K_4H_2(CO_3)_3 \times 1,5 H_2O$) y el carbonato de potasio y magnesio, ($K_2Mg(CO_3)_2$), especialmente en el material K-MG61.

Los resultados de los análisis por DRX obtenidos para los materiales estudiados tras la captura en presencia de agua mostraron que efectivamente la presencia de la misma implica la formación de especies que difieren de las formadas tras la captura en seco. La presencia de contenidos intermedios de agua (35% v/v) permitiría la captura mediante la reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita activando asimismo los sitios de adsorción al restablecer los grupos hidroxilo del medio, intermedios necesarios para la captura de CO_2 mediante la formación de diversos compuestos carbonatados y mejorando así la captura respecto a la realizada en seco. Es por ello que los ensayos realizados a posteriori con los diferentes sistemas desarrollados a lo largo de esta tesis se llevaron a cabo en presencia de contenidos intermedios de vapor de agua.

Las diferencias observadas tanto en la intensidad de los picos de los difractogramas (Figura 11, Publicación II) como en las formas de las curvas de ruptura (Figura 10, Publicación II) obtenidas en los ensayos de captura en húmedo realizados con las muestras estudiadas sugirieron que, tal y como se había observado con anterioridad, los mecanismos mayoritarios de captura de CO_2 para los materiales estudiados se ven influenciados por las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K presentes en las muestras, aspecto que se analiza con mayor profundidad en el apartado siguiente.

c. Influencia de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K.

Para analizar la influencia de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K de las muestras en los mecanismos mayoritarios de captura de CO_2 se llevaron a cabo una serie de ensayos isotermos de adsorción en presencia de agua con las tres hidrotalcitas consideradas en esta investigación. Las muestras fueron precalcinadas tanto a 600°C como a 700°C y los estudios de adsorción se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de operación: P=13 bar, T=300°C, composición del gas de alimentación 4% CO_2/N_2 y un 80% v/v de H_2O .

El procedimiento empleado consistió en llevar a cabo un primer ciclo de adsorción-desorción con las tres hidrotalcitas calcinadas a 600°C y a 700°C que permitió seleccionar los

materiales que mostraron una mayor capacidad de captura (K-MG61 calcinada a 600°C y K-MG30 y K-MG70 calcinadas a 700°). A continuación se sometieron estas tres muestras preseleccionadas a una serie de ensayos cíclicos de adsorción y desorción (3 ciclos) en las mismas condiciones y, para finalizar, se fue variando la relación $\text{PH}_2\text{O}/\text{PCO}_2$ (5 ciclos) con objeto de identificar los mecanismos mayoritarios de captura de CO_2 y la influencia de la relación $\text{PH}_2\text{O}/\text{PCO}_2$ en los mismos en función de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K presentes en cada muestra. La totalidad de los resultados obtenidos se encuentra en la actualidad pendiente de publicación.

Los valores de las capacidades de captura obtenidos, la cantidad de agua consumida por cada una de las muestras estudiadas durante la realización de los ensayos de captura, la forma de las curvas de ruptura obtenidas y el hecho de que la temperatura de calcinación óptima para la captura varíe en función de la hidrotalcita considerada de nuevo sugirió que los mecanismos mayoritarios de captura en cada material varían en función de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K presentes en las muestras. Tras la observación mediante DRX de las especies químicas formadas tras la captura para cada una de las muestras estudiadas tras 1, 3 y 5 ciclos de adsorción se concluyó que:

- ✓ Los mecanismos mayoritarios de captura de CO_2 en muestras con relaciones Mg/Al elevadas (muestra K-MG70, relación Mg/Al=3) se basan en la reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita tras la realización de un reducido número de ensayos cíclicos y en la formación de MgCO_3 a medida que se incrementa el número de ciclos desarrollados ya que la formación de la fase espinela en los sucesivos ciclos de regeneración del adsorbente mermaría la reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita.
- ✓ Para relaciones Mg/Al bajas (en este caso, la muestra K-MG30, relación Mg/Al=0,5) el mecanismo de captura mayoritario se basa en la formación de carbonatos de K-Al y Al, si bien la naturaleza amorfa del material y la excesiva formación de la fase espinela impiden la identificación clara de los compuestos presentes en las muestras.
- ✓ Para relaciones Mg/Al intermedias (material K-MG61, relación Mg/Al=2), los mecanismos mayoritarios de captura se basarían en la combinación de los anteriores.

A la hora de considerar los mecanismos mayoritarios de captura de CO_2 en cada caso, es importante también considerar las relaciones Mg/K y Al/K presentes en cada muestra ya que, tras los resultados obtenidos, todo parece indicar que relaciones intermedias de las

mismas (material K-MG61) favorecen la formación de carbonatos K-Mg y K-Al durante la captura.

Aunque las capacidades de captura de CO₂ mostradas por los diferentes materiales son muy similares, se observó sin embargo que relaciones de Mg/Al elevadas causaban una mayor pérdida de capacidad de captura de CO₂ en ensayos cíclicos, lo cual se asocia a la excesiva presencia de MgCO₃ que causaría una pérdida de estabilidad mecánica en las muestras. Por otra parte, relaciones Mg/Al bajas causaron un consumo de agua muy elevado.

Por último se analizó la influencia que puede ejercer la relación PH₂O/PCO₂ en los mecanismos mayoritarios de captura de CO₂ en cada caso. Se observó que relaciones de este parámetro más próximas a la unidad favorecen la formación de MgCO₃ en muestras con relaciones Mg/Al elevadas (K-MG70 en este caso) y de K-dawsonita en muestras con relaciones Al/K intermedias (K-MG61), no pudiéndose demostrar la formación de este compuesto en muestras con relaciones Al/K elevadas debido a la naturaleza amorfa del material aquí empleado a tales relaciones (K-MG30) y a la formación de la fase espinela. Asimismo los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación (formación de meixnerita en defecto de CO₂ en el sistema) sugieren que la reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita se verá también influenciada por dicho parámetro. Por último se observó que valores elevados de dicha relación favorecen la formación de compuestos como el carbonato potásico de hidrógeno hidratado (K₄H₂(CO₃)₃ x 1,5 H₂O).

Los resultados obtenidos confirmaron que valores intermedios de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K (en este caso las correspondientes al material K-MG61) son los más adecuados en términos de un mayor compromiso entre capacidad de captura de CO₂, regenerabilidad tras ensayos cíclicos y consumo de agua. Además la temperatura de calcinación óptima para la captura de CO₂ por parte de este material es más baja (temperatura de calcinación óptima para la captura de 600°C, mientras que con los otros dos materiales empleados dicha temperatura de calcinación óptima era de 700°C).

d. Efecto del método de regeneración.

Uno de los principales requisitos exigibles a un buen adsorbente es, además de su capacidad de captura, su regenerabilidad, es decir su habilidad de recuperar su capacidad de adsorción eficazmente durante la realización de ensayos cíclicos de adsorción-desorción.

Para comprobar la regenerabilidad del material se han seguido dos aproximaciones: despresurización (PSA) y tratamiento térmico (TSA). Además se ha analizado el efecto de la

presencia de vapor en la recuperación de la capacidad de captura inicial del material en procesos de regeneración en donde se empleaban ambas aproximaciones (PSA y TSA).

Después de la realización de tres ciclos consecutivos de adsorción-desorción a 1 bar y 5 bar usando como métodos de desorción o despresurización o regeneración térmica a 500°C se observó que en el caso de los ensayos realizados a presión atmosférica y regenerando a 500°C la capacidad de captura de CO₂ permanece casi constante (aunque muy baja). Sin embargo, al emplear la despresurización como único método de regeneración en los ensayos realizados a 5 bar se observó una pérdida apreciable de capacidad (próxima a un 50%). Únicamente cuando ésta se combinó con calentamiento a 500°C el material recuperó parcialmente su capacidad de captura (70% de la capacidad inicial). Estos resultados permiten confirmar que en este tipo de materiales se produce la quimisorción como mecanismo de captura de CO₂ (Figura 12, Publicación I). Por lo tanto, se seleccionó el empleo simultáneo de despresurización y calentamiento como método óptimo de regeneración del material adsorbente durante los ensayos de captura realizados a lo largo de esta Tesis Doctoral.

También se ha estudiado el efecto de la presencia de vapor de agua durante el proceso de regeneración. Para ello se ha comparado la capacidad de captura de la hidrotalcita seleccionada en este trabajo de investigación tras sucesivos ciclos de adsorción-desorción empleando como métodos de regeneración la despresurización con calentamiento a 500°C en ausencia y presencia de vapor de agua. De los resultados obtenidos se concluyó que la presencia de vapor durante el proceso de regeneración incrementa la capacidad de captura del material en el ciclo de adsorción siguiente en valores próximos a un 20% respecto a los valores obtenidos cuando la desorción se lleva a cabo en condiciones de gas seco, muy probablemente debido a la rehidratación de la estructura de la hidrotalcita, enaltecendo así su regeneración (Tabla 1, Publicación IV).

e. Efecto de la velocidad espacial.

La velocidad espacial indica el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato o especie que se desea adsorber. Para comprobar el efecto de la velocidad espacial en el funcionamiento del material seleccionado se llevaron a cabo diversos ensayos en condiciones de presión elevada ($P=13$ bar), $T=300^{\circ}\text{C}$ y gas húmedo (50% v/v de agua). Las velocidades espaciales empleadas se encuentran entre 400 y 1000 h^{-1} . Como gas de alimentación se empleó una mezcla con un 4% CO₂/N₂.

Los resultados obtenidos indicaron que, para las mismas condiciones de presión total y temperatura del sistema, a medida que aumenta la velocidad espacial los tiempos de ruptura disminuyen, es decir, el adsorbente se satura antes (Figura 2, Publicación III). Esto es razonable ya que al aumentar la velocidad espacial se está aumentando la cantidad de gas que se alimenta por unidad de tiempo y por lo tanto la cantidad de CO_2 neta. Atendiendo a estos resultados en los ensayos de captura en procesos SEWGS desarrollados con posterioridad se emplearon velocidades espaciales moderadas con objeto de incrementar el tiempo de ruptura del CO_2 en el material adsorbente empleado.

f. Efecto de la composición el gas de alimentación.

Hasta el momento todos los experimentos descritos se han realizado empleado una composición de gas de alimentación binaria de CO_2/N_2 . Sin embargo, en general, el gas de síntesis o gas procedente del gasificador va a contener, además del CO_2 , cantidades importantes de H_2 y CO . Además también puede contener pequeñas cantidades de CH_4 y otros hidrocarburos ligeros así como trazas de contaminantes como H_2S .

Es necesario por lo tanto conocer el efecto que la presencia de los demás componentes del gas de alimentación puede tener en la captura de CO_2 por parte del adsorbente seleccionado en un proceso de reacción water gas shift mejorada por adsorción.

Para ello se llevaron a cabo una serie de ensayos variando la composición del gas de alimentación. Se emplearon dos composiciones de gas diferentes, una con un contenido de un 4% en CO_2/N_2 y otra que simula un gas de síntesis real con una concentración elevada de CO (4% CO_2 , 60% CO , 22% H_2 , 14% N_2). Ambos ensayos se realizaron a $P=15$ bar, $T=300^\circ\text{C}$ y 50% v/v de agua.

Durante el ensayo llevado a cabo con el gas completo se observó que al entrar CO al reactor, el adsorbente presentaba una cierta actividad catalítica hacia la reacción WGS en las condiciones estudiadas. Sin embargo debido a la elevada concentración de CO y a la pequeña cantidad de material adsorbente empleados, el adsorbente se saturó muy pronto dificultando la demostración del concepto SEWGS (Figura 3, Publicación III).

Para ratificar la actividad catalítica del adsorbente hacia la reacción se llevó a cabo una etapa de desorción en dos fases: una primera fase por despresurización (de 10 bar a 1 bar) y una segunda fase por calentamiento a 500°C . Los resultados obtenidos mostraron que mediante despresurización no fue posible desorber prácticamente ningún compuesto. Solo mediante el calentamiento a 500°C fue posible desorber las especies retenidas, siendo

únicamente significativa la desorción de CO_2 . La cantidad de CO desorbida fue despreciable en comparación con la cantidad de CO alimentada durante el tiempo que duró la adsorción lo cual confirmó que el CO se convirtió a CO_2 a H_2 , es decir, que durante la etapa de adsorción se produjo la reacción WGS empleando únicamente el material adsorbente seleccionado, lo cual ratifica la idoneidad del empleo del mismo en los diversos sistemas empleados durante la realización de esta Tesis Doctoral (solo adsorbente, sistema híbrido adsorbente-catalizador y material bifuncional adsorbente-catalizador).

3) Estudios del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS a escala laboratorio. Influencia de la temperatura y presencia de H_2S en su capacidad de captura y actividad catalítica.

La identificación de la presencia de actividad catalítica del adsorbente hacia la reacción WGS motivó la realización de dos estudios adicionales para determinar la influencia de la temperatura y de la presencia de H_2S en su comportamiento.

La reacción WGS es ligeramente exotérmica por lo que a temperaturas bajas está limitada termodinámicamente mientras que a temperaturas altas es la cinética la que controla la reacción. En este sentido como el adsorbente posee actividad catalítica hacia la reacción, la temperatura jugará un papel relevante en su funcionamiento. Por otra parte, en situaciones de gas real, el gas de síntesis producido mediante la gasificación de carbón o biomasa contiene diversos contaminantes entre los que destacan los compuestos de azufre, que se encuentran mayoritariamente como H_2S . Es necesario por tanto evaluar la influencia que la presencia de este compuesto ejercería en el funcionamiento del material adsorbente seleccionado para su uso en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción.

a. Influencia de la temperatura en la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente en procesos SEWGS/WGS.

Para optimizar el funcionamiento del material en condiciones de SEWGS/WGS se ha estudiado la influencia de la temperatura en su capacidad de captura y actividad catalítica. Para ello se realizaron ensayos a diferentes temperaturas (250°C , 300°C , 350°C y 400°C) a $P=15$ bar, 50% v/v de agua y empleando un gas de alimentación con un 5% CO/N_2 .

Para procesos SEWGS el principal objetivo durante la etapa de adsorción es alcanzar la ruptura simultánea de CO y CO_2 en el material adsorbente obteniéndose así una corriente lo más pura posible de H_2 a la salida del reactor y aprovechando la totalidad de la capacidad de captura de CO_2 hasta su saturación.

Atendiendo únicamente al proceso SEWGS los resultados obtenidos mostraron que a todas las temperaturas estudiadas se produce la conversión completa de CO antes del punto de ruptura del CO₂ en el material adsorbente (momento a partir del cual dicho compuesto comienza a detectarse en la corriente gaseosa de salida), siendo el rasgo diferenciador entre los distintos ensayos el hecho de que la ruptura del CO y del CO₂ sea simultánea o no. Se observa que solo a $T \geq 350^\circ\text{C}$ dicha simultaneidad tiene lugar (Figura 4, Publicación III).

Analizando el proceso WGS completo se observó que, a medida que la temperatura de proceso se incrementa, la conversión final de CO también lo hace debido a la actividad catalítica del adsorbente y a la cinética de la reacción. La conversión final estable de CO es prácticamente completa a $T \geq 350^\circ\text{C}$. A $T < 350^\circ\text{C}$ la conversión final estable alcanzada es inferior al 40% (Tabla 1, Publicación III).

Por otro lado se ha observado que los valores de la capacidad de captura del adsorbente decrecen al incrementarse la temperatura. A $T = 400^\circ\text{C}$ la capacidad de captura del adsorbente es un 35% inferior a la obtenida a $T = 250^\circ\text{C}$. Este efecto es contrario al observado en la actividad catalítica del adsorbente. Aunque valores altos de temperatura favorecen la conversión final de CO y la ruptura simultánea de CO y CO₂, también provocan una disminución de la capacidad de captura. Se identificó por tanto la necesidad de determinar la temperatura de proceso que optimice el funcionamiento del sistema. Para ello se llevaron a cabo estudios en ensayos cíclicos donde se analizó el comportamiento del material.

Los estudios llevados a cabo incluyeron la evaluación de la capacidad de adsorción y de la actividad catalítica del adsorbente sometiénolo a ensayos cíclicos de adsorción-reacción/desorción a $T = 300^\circ\text{C}$ y $T = 350^\circ\text{C}$. Estas temperaturas se seleccionaron por ser aquellas donde tras un ciclo de adsorción se alcanzaba un mayor compromiso entre los parámetros estudiados. El resto de condiciones empleadas fueron $P = 15$ bar, 50% v/v de agua y 5% CO/N₂ como gas de alimentación. Los resultados obtenidos, mostraron que:

- Atendiendo únicamente al proceso SEWGS, la simultaneidad en la ruptura de CO y CO₂ en el material adsorbente a lo largo de todos los ciclos desarrollados se produce a $T = 350^\circ\text{C}$ (Figura 6, Publicación III).
- Considerando el proceso completo de WGS, la actividad catalítica del adsorbente se reduce en más de un 50% del primero al cuarto ciclo en el ensayo realizado a $T = 350^\circ\text{C}$. A $T = 300^\circ\text{C}$ y durante el mismo número de ciclos ésta se reduce en un 30%. A pesar de esta reducción inferior en la actividad catalítica mostrada por el material a $T = 300^\circ\text{C}$, la conversión final estable de CO

alcanzada tras el desarrollo de cuatro ciclos sigue siendo casi un 50% más elevada a $T=350^{\circ}\text{C}$ ($X_{\text{CO}}=45\%$) que a $T=300^{\circ}\text{C}$ ($X_{\text{CO}}=23\%$) (Tabla 1, Publicación III).

- Finalmente la capacidad de captura total de CO_2 , (entendida como la alcanzada por la cantidad de adsorbente empleado hasta que el valor de CO_2 medido en la corriente de salida alcanza una concentración de 1% v/v), experimenta una reducción de un 18% a $T=300^{\circ}\text{C}$ y de un 27% a $T=350^{\circ}\text{C}$ tras la realización de cuatro ciclos. Dicha capacidad es superior a $T=300^{\circ}\text{C}$ que a $T=350^{\circ}\text{C}$ (0,81 frente a 0,64 mol de CO_2 /kg de adsorbente) (Tabla 1, Publicación III).

Los resultados obtenidos indicaron que el comportamiento del adsorbente es más estable a $T=300^{\circ}\text{C}$ que a $T=350^{\circ}\text{C}$, experimentando una reducción inferior tanto en su capacidad de captura de CO_2 como en su actividad catalítica a esta temperatura a lo largo de los ciclos desarrollados.

No obstante, solamente a $T=350^{\circ}\text{C}$ se produce la ruptura simultánea de CO y CO_2 a lo largo de todos los ciclos desarrollados, mientras que empleando $T=300^{\circ}\text{C}$ dicha simultaneidad tiene lugar únicamente tras el primer ciclo de adsorción. Además aunque la capacidad de captura obtenida tras el desarrollo de cuatro ciclos es un 20% inferior a $T=350^{\circ}\text{C}$ que a $T=300^{\circ}\text{C}$, a esta última temperatura no se aprovecharía la totalidad de la capacidad de captura del adsorbente ya que habría que parar el ciclo antes de saturarse éste con CO_2 para así conseguir la obtención de una corriente lo más pura posible de H_2 evitando la salida de CO.

Para optimizar la operación del adsorbente a $T=300^{\circ}\text{C}$ y conseguir una ruptura simultánea de CO y CO_2 sería necesario añadir un catalizador de reacción WGS junto con el material adsorbente, por lo que se planteó el estudio un sistema híbrido adsorbente-catalizador. El funcionamiento de un sistema de este tipo fue evaluado en etapas posteriores de este trabajo de investigación.

Cabe destacar que durante estos ensayos se observó que el H_2 se adsorbe parcialmente en el material adsorbente empleado, algo que se confirmó con la liberación del mismo durante el proceso de desorción. Este efecto es más notable a 300°C que a 350°C , lo cual apoya la idoneidad de trabajar a $T=350^{\circ}\text{C}$.

b. Influencia de la presencia de H_2S en la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente en procesos SEWGS/WGS.

Con objeto de determinar la influencia de la presencia de H_2S tanto en la capacidad de captura como en la actividad catalítica del material K-MG61 se realizaron una serie de ensayos

en los que se emplearon contenidos en azufre de hasta 430 ppm (valor seleccionado en base a la cantidad esperada de dicho compuesto en un gas de síntesis tipo producido a partir de la gasificación de biomasa). Se llevaron a cabo por un lado ensayos de captura (alimentando CO_2) y por otro, ensayos de reacción WGS (alimentando CO). Los resultados de capacidad de captura en el primer caso y de capacidad de captura y actividad catalítica en procesos SEWGS y WGS al completo en el segundo se compararon con los obtenidos en ensayos análogos realizados en condiciones de gas dulce.

Los ensayos con gas ácido se realizaron en las condiciones de temperatura que optimizan ambos fenómenos por parte del adsorbente: los de captura a $T=300^\circ\text{C}$ y los de reacción WGS a $T=350^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos para la capacidad de captura del material adsorbente tanto en ensayos cíclicos de captura ($T=300^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 35% v/v de agua, gas de alimentación 4% CO_2/N_2 y 430 ppm H_2S) como en ensayos cíclicos de reacción water gas shift ($T=350^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 35% v/v de agua, gas de alimentación 5% CO/N_2 y 400 ppm de H_2S) se describen a continuación:

El primer resultado interesante es que la presencia de H_2S prácticamente no afecta a la capacidad de captura del material bajo las condiciones empleadas y durante 5 ciclos de adsorción-desorción (Tabla 1, Publicación IV).

Sin embargo, en los ensayos de reacción water gas shift en condiciones de gas ácido, se constató que los valores de capacidad de captura del adsorbente se redujeron respecto a ensayos similares realizados en condiciones dulces ($T=350^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 50% v/v de agua, gas de alimentación 5% CO/N_2). A pesar de ello, esta reducción no puede considerarse concluyente debido a que el contenido de vapor empleado (cuya presencia mejora el proceso de captura de CO_2 en este tipo de materiales) en los ensayos con gas ácido fue inferior al usado en los ensayos realizados en condiciones dulces (Tabla 2, Publicación IV).

Los resultados obtenidos sugirieron la existencia de un mecanismo común y competitivo para la captura de ambos compuestos, siendo preferencial la captura de CO_2 cuando se emplean concentraciones de H_2S de hasta 430 ppm.

En cuanto a la actividad catalítica mostrada por el adsorbente en condiciones de gas ácido, ésta fue completa durante los cuatro ciclos desarrollados considerando el proceso SEWGS, es decir, antes de la ruptura del CO_2 en el material, con una conversión de CO del 100% hasta ese punto al igual que ocurría en los ensayos realizados con gas dulce. Sin embargo y considerando la conversión final estable de CO obtenida en procesos WGS al completo, ésta

fue un 70% inferior tras el primer ciclo de adsorción-reacción en condiciones ácidas si bien es cierto que se mantuvo prácticamente constante a lo largo de los ciclos desarrollados mientras que en condiciones de gas dulce la conversión se redujo más de un 50% durante el tercer y cuarto ciclo desarrollados (Figura 4, Publicación IV).

Los resultados obtenidos sugirieron que, en presencia de azufre, existiría una adsorción competitiva por el potasio que disminuiría la actividad catalítica del adsorbente hacia la reacción water gas shift que, tal y como recoge la bibliografía, sería debida a dicho elemento.

Por otro lado, los resultados obtenidos tanto de capacidad de captura de CO₂ como de actividad shift antes de la ruptura del CO₂ en presencia de H₂S del material adsorbente empleado confirmaron la idoneidad del mismo para ser empleado en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción con contenidos de H₂S de hasta 430 ppm. Para compensar la pérdida de actividad catalítica del material en procesos WGS en condiciones ácidas se planteó el estudio de un material bifuncional formado por el adsorbente y la fase activa de un catalizador de cobalto/molibdeno (catalizadores habitualmente empleados en procesos de reacción WGS con gas ácido) con el fin de mejorar el funcionamiento del adsorbente ante tales condiciones. Este material fue preparado dentro de un proyecto de investigación por uno de los socios del consorcio y en este trabajo se llevó a cabo el estudio de su posible aplicación a procesos SEWGS/WGS.

4) Estudio de los sistemas híbridos propuestos (sistema híbrido adsorbente-catalizador, material bifuncional adsorbente-catalizador) en procesos SEWGS/WGS.

Como parte final de esta investigación se propusieron dos nuevos sistemas híbridos (sistema híbrido adsorbente-catalizador y material bifuncional adsorbente-catalizador) y se estudió su aplicabilidad e idoneidad para procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas dulce (sistema híbrido) y ácido (material bifuncional), comparando su funcionamiento con el presentado por el adsorbente solo. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

a. Estudio del comportamiento del sistema híbrido adsorbente-catalizador en procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas dulce. Comparación con el material adsorbente seleccionado.

Los estudios previos del comportamiento del adsorbente con la temperatura sugirieron que, dependiendo de las condiciones del proceso, podría ser necesario añadir un

catalizador WGS para conseguir la ruptura simultánea de CO y CO₂. Esto ocurría por ejemplo en el caso del adsorbente estudiado a T=300°C (apartado 3a de la presente Discusión). El sistema constituido por la mezcla física de adsorbente y catalizador es lo que se denomina en este trabajo sistema híbrido. El catalizador empleado fue un catalizador comercial Fe-Cr de alta temperatura, usado habitualmente en procesos de reacción WGS en esas condiciones de gas dulce.

Para el diseño del sistema híbrido propuesto los primeros parámetros que deben definirse son la temperatura a la que éste será empleado y el volumen relativo de cada uno de los componentes presentes en el mismo ($V_{\text{adsorbente}}/V_{\text{catalizador}}$). Dados los resultados observados al emplear únicamente el adsorbente se seleccionó una temperatura de 300°C y, en cuanto al volumen relativo de cada uno de los componentes, el sistema híbrido debe contener una cantidad de catalizador que garantice una conversión suficiente de CO y una cantidad de adsorbente que permita capturar la mayor cantidad de CO₂ posible a la temperatura seleccionada.

Para estudiar la cantidad óptima de catalizador necesaria para obtener una ruptura simultánea de CO y CO₂ maximizando la captura de CO₂ se llevaron a cabo ensayos a T=300°C, P=15 bar, 50% v/v de vapor y con un gas de alimentación 5% CO/N₂ con $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=5$ y $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$ (valores seleccionados a partir de una exhaustiva revisión bibliográfica) durante un ciclo de adsorción. Los resultados obtenidos se compararon con los alcanzados empleando sólo el material adsorbente en las mismas condiciones.

Dichos resultados mostraron que en caso de emplearse sólo el material adsorbente la ruptura del CO tiene lugar antes que la del CO₂ mientras que al usar una relación en volumen adsorbente-catalizador tanto de 5 como de 10 se produce la ruptura simultánea de ambos compuestos (Figura 7, Publicación III). En caso de emplear una relación superior de adsorbente/catalizador ($V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$) se incrementó la captura de CO₂ respecto al ensayo realizado con una relación $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=5$ al incrementarse la cantidad de adsorbente añadido. Al comparar la conversión final estable de CO obtenida en ambos casos ésta fue prácticamente completa mientras que empleando sólo el material adsorbente ésta fue aproximadamente un 70% inferior (Tabla 1, Publicación III).

Se determinó por tanto que en estas condiciones de presión y temperatura la relación ($V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$) es adecuada y que la adición del catalizador ha permitido retrasar la ruptura de CO obteniéndose la ruptura simultánea de ambos compuestos.

A continuación se evaluó el comportamiento del sistema híbrido en ensayos cíclicos. Para ello se llevaron a cabo sucesivos ciclos de adsorción-reacción y desorción empleando las condiciones previamente seleccionadas ($T=300^{\circ}\text{C}$, $P=15$ bar, 50% v/v de vapor, gas de alimentación 5% CO/N_2 y $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$). Para evaluar la idoneidad de los diferentes sistemas empleados a lo largo de este trabajo de investigación en procesos SEWGS/WGS, los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos en ensayos cíclicos análogos realizados con el material adsorbente solo a $T=300^{\circ}\text{C}$ y a $T=350^{\circ}\text{C}$.

En primer lugar y tras comparar el funcionamiento del sistema híbrido y del material adsorbente a $T=300^{\circ}\text{C}$, los resultados obtenidos han permitido observar que:

- √ Considerando el proceso SEWGS la adición del catalizador permite el retraso de la ruptura del CO respecto al ensayo realizado con el material adsorbente solo lo cual trae consigo un mayor aprovechamiento de la capacidad de captura del adsorbente empleado (Figuras 6 y 8, Publicación III).
- √ En lo referente a procesos WGS al completo, con la adición del catalizador se consigue una conversión final estable de CO un 45% superior que la obtenida en las mismas condiciones y empleando solo el material adsorbente ($X_{\text{co}}=41,5\%$ con el sistema híbrido y $X_{\text{co}}=23\%$ con solo el adsorbente, tras cuatro ciclos de adsorción-reacción). Cabe destacar que la conversión de CO alcanzada con el sistema híbrido se corresponde aproximadamente con la suma de la presentada por cada uno de los componentes del sistema (esto es, adsorbente y catalizador) en las mismas condiciones y por separado (Tabla 1, Publicación III).
- √ Los valores de capacidad de captura total obtenidos al emplear el sistema híbrido disminuyen ligeramente respecto a los observados con el empleo del material adsorbente, si bien dichas variaciones no se consideran significativas ($0,74$ mol de CO_2/kg de adsorbente en el sistema híbrido y $0,81$ mol de CO_2/kg de adsorbente en el sistema con solo adsorbente tras 4 ciclos de adsorción-reacción/desorción) (Tabla 1, Publicación III). Para conseguir una corriente de H_2 lo más pura posible, la ruptura posterior del CO en el sistema híbrido respecto al sistema constituido por el adsorbente solo permitiría aprovechar en mayor medida la capacidad de captura total presentada por el adsorbente, capturando un mayor número de moles durante el proceso e incrementando la eficiencia del mismo.

La adición del catalizador ha permitido incrementar la conversión final de CO y retrasar su ruptura respecto al sistema constituido solo por el adsorbente permitiendo mejorar la eficiencia del proceso al permitir un aprovechamiento superior de la capacidad de adsorción del adsorbente.

Como se vio al estudiar la influencia de la temperatura en la capacidad de captura y actividad catalítica del adsorbente durante ensayos cíclicos a $T=300^{\circ}\text{C}$ y $T=350^{\circ}\text{C}$ (apartado 3a de la presente Discusión), atendiendo únicamente al proceso SEWGS los resultados obtenidos indicaban que la simultaneidad de la ruptura de CO y CO_2 en el material adsorbente a lo largo de todos los ciclos desarrollados se producía únicamente a $T=350^{\circ}\text{C}$. Es por ello que a continuación se comparó el funcionamiento del sistema híbrido a $T=300^{\circ}\text{C}$ con aquel constituido por el material adsorbente solo a $T=350^{\circ}\text{C}$ tras el mismo número de ensayos cíclicos de adsorción-reacción/desorción. Los resultados obtenidos permitieron concluir que:

- Considerando el proceso SEWGS, la ruptura del CO es posterior en los ciclos realizados solo con material adsorbente, produciéndose en todos ellos la ruptura simultánea de CO y CO_2 , algo que con el sistema híbrido sólo ocurre tras el primer ciclo de adsorción (Figuras 6 y 8, Publicación III).
- En lo referente a procesos WGS al completo, el uso del material adsorbente a $T=350^{\circ}\text{C}$ permite la obtención de una conversión final estable de CO aproximadamente un 8% superior ($X_{\text{co}}=45\%$ frente a $X_{\text{co}}=41,5\%$ en el sistema híbrido tras 4 ciclos de adsorción-reacción/desorción) (Tabla 1, Publicación III). No obstante la presencia del catalizador aporta una estabilidad adicional al sistema híbrido en términos de conversión final de CO.
- Los valores de capacidad de captura total obtenidos al emplear el adsorbente a $T=350^{\circ}\text{C}$ son un 13% inferiores que los obtenidos con el sistema híbrido (0,64 y 0,74 mol de CO_2/kg respectivamente y tras el cuarto ciclo de adsorción desarrollado) (Tabla 1, Publicación III). No obstante y considerando que en el sistema híbrido se produce la ruptura del CO antes que la del CO_2 salvo en el primer ciclo de adsorción, los moles de CO_2 capturados durante el proceso serán superiores en el caso de emplear el sistema con sólo adsorbente donde se produce la ruptura simultánea de ambos compuestos, incrementándose así la eficiencia del proceso (los moles capturados durante el cuarto ciclo de adsorción fueron un 75% superiores en el sistema constituido por el adsorbente solo).

Finalmente, el sistema híbrido propuesto se estudió a escala de planta piloto a $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=15$ bar, 50% v/v de agua, gas de alimentación 10% CO/N_2 y $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$. En estos ensayos se comprobó que se producía la ruptura simultánea del CO y el CO_2 en todos los ciclos desarrollados. Esto se debe a un incremento en la temperatura del sistema dado el empleo de condiciones adiabáticas durante el ensayo y a la exotermicidad de la reacción, favoreciendo así considerablemente la cinética de la misma (Figura 9, Publicación III). Un estudio más detallado de dicho sistema se presenta en el Anexo III del presente documento.

Todos estos resultados mostraron que, aunque el empleo del sistema híbrido aporta una mayor estabilidad al sistema que cuando se emplea sólo el adsorbente, el sistema constituido por el adsorbente solo a $T=350^{\circ}\text{C}$ proporciona la ruptura simultánea de CO y CO_2 a lo largo de los 4 ciclos desarrollados y valores de conversión final de CO y captura de CO_2 superiores.

Además, la omisión de la presencia del catalizador en este tipo de procesos permite o bien incrementar la capacidad de adsorción de las columnas, ya que contendrán más adsorbente, o disminuir los tamaños de las mismas durante el proceso, reduciendo así el capital invertido en el mismo. Con dicha omisión se puede también mejorar la pureza del CO_2 obtenido durante el proceso de regeneración evitándose la liberación de H_2 que se produce como consecuencia de la reacción redox causada por el catalizador Fe-Cr empleado durante el proceso de regeneración con vapor.

Por lo tanto, puede concluirse que, aunque tanto el sistema híbrido a $T=300^{\circ}\text{C}$ como el material adsorbente a $T=350^{\circ}\text{C}$ presentan un buen funcionamiento en procesos SEWGS/WGS, el uso del sistema híbrido requiere todavía estudios de optimización adicionales para garantizar la ruptura simultánea de CO y CO_2 durante los ciclos consecutivos de adsorción-reacción/desorción.

b. Estudio del comportamiento de un material bifuncional en procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas ácido. Comparativa con el material adsorbente seleccionado.

El segundo de los sistemas estudiados en este trabajo de investigación fue un material bifuncional adsorbente-catalizador desarrollado dentro de un proyecto de investigación por uno de los socios del consorcio. Dicho material se preparó por medio de la impregnación de un catalizador de cobalto/molibdeno sobre el adsorbente empleado a lo largo de este trabajo de investigación.

Como el empleo de catalizadores de cobalto/molibdeno en condiciones ácidas requiere la presencia de azufre en la corriente gaseosa para que éstos sean catalíticamente activos, el material empleado fue sulfidado previamente en una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ en todos los ensayos realizados.

Se llevaron a cabo ensayos de captura y de reacción SEWGS/WGS en las mismas condiciones a las empleadas con el adsorbente solo con el fin de comparar el funcionamiento de ambos y determinar la viabilidad del uso del nuevo material desarrollado en procesos SEWGS.

En cuanto a la capacidad de captura, uno de los resultados más interesantes fue que los valores obtenidos durante los ensayos de reacción water gas shift mejorada por adsorción ($T=350^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 35% v/v de agua, 5% CO/N_2 y 400 ppm de H_2S) con ambos materiales fueron prácticamente iguales (Tabla 3, Publicación IV).

Por el contrario, los valores de capacidad de captura obtenidos con el material bifuncional en ensayos de captura ($T=300^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 35% v/v de agua, 4% CO_2/N_2 y 430 ppm de H_2S) fueron entre un 30-50% inferiores a los observados en el material adsorbente en condiciones ácidas (Tabla 1, Publicación IV). Los estudios de caracterización de las muestras frescas y usadas realizadas (que incluyen análisis por DRX, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) e isothermas de adsorción) indicaron que la presencia de molibdeno podría haber bloqueado algunos de los centros activos responsables de la captura. Sin embargo dichos resultados no pueden considerarse concluyentes y es necesario continuar la investigación en esta dirección.

En cuanto a la actividad catalítica, la conversión de CO alcanzada en procesos SEWGS con ambos materiales fue completa. No obstante, la selectividad del material bifuncional en la adsorción de CO_2 respecto al H_2 producidos durante la reacción (basada en el cálculo (H_2 salida/ H_2 teóricamente producido suponiendo una conversión completa de CO durante el proceso SEWGS)) fue mayor en todos los ciclos estudiados que la presentada por el material adsorbente. Con el material bifuncional se obtuvieron valores de salida de entre un 50-65% del H_2 producido teóricamente durante el proceso SEWGS mientras que en el caso del material adsorbente el valor alcanzado fue de entre un 25-35% del H_2 producido (Figura 9, Publicación IV). Estos datos se vieron confirmados con los valores de capacidades de captura de H_2 mostradas por ambos materiales (Figura 10, Publicación IV), siendo éstos en todo caso superiores en el material adsorbente.

El empleo del material bifuncional permite la obtención tanto de una corriente más concentrada de H_2 durante los ciclos SEWGS como de una corriente de CO_2 más pura durante el proceso de regeneración del adsorbente.

Considerando el proceso de reacción WGS completo, es interesante destacar que los valores de conversión final estable de CO obtenidos con este material fueron $\approx 70\%$ superiores a los obtenidos en los mismos ensayos realizados solo con el adsorbente ($X_{CO}=95\%$ frente a $X_{CO}=31\%$ con el adsorbente solo. Valores obtenidos tras 4 ciclos de adsorción-reacción/desorción) (Tabla 3, Publicación IV). Sin embargo, y presumiblemente debido a las condiciones de sulfidación y a la cantidad de agua empleada durante los ensayos realizados con este material se observó la liberación de H_2S durante las etapas de adsorción-reacción. Estos resultados sugirieron que es necesario optimizar tanto el procedimiento de sulfidación como la cantidad de agua empleada durante los ensayos, lo que, según los resultados obtenidos convertiría a este material en una buena opción como catalizador en procesos shift llevados a cabo en condiciones ácidas.





CONCLUSIONES



A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Estudios de selección del material adsorbente más adecuado para su uso en procesos SEWGS.

- ✓ De las familias de materiales preseleccionadas para llevar a cabo la captura de CO₂ en el intervalo de temperatura estudiado (hidrotalcitas, dolomitas, magnesitas y sepiolitas) sólo las hidrotalcitas y las dolomitas presentan interés.
- ✓ Dado el intervalo de temperatura estudiado no cabe esperar una contribución importante de la adsorción física en el proceso de captura de CO₂. Además dicha adsorción no está favorecida por las propiedades texturales de las muestras estudiadas (sólidos macro y mesoporosos).
- ✓ En el caso de las hidrotalcitas se requiere una temperatura mínima de calcinación de 600°C para garantizar la presencia de los óxidos mixtos responsables de la captura de CO₂.
- ✓ Al calcar las muestras de dolomita a 600°C, 700°C y 800°C en ningún caso se observa la presencia de dolomita medio calcinada (MgO.CaCO₃), por lo que se concluye que ninguna de las dolomitas estudiadas muestra la descomposición térmica correspondiente al equilibrio, necesaria para favorecer la captura de CO₂ en el intervalo de temperaturas de interés.
- ✓ Las divergencias en los resultados de caracterización textural obtenidos para los diferentes materiales dificultan el establecimiento de una correlación clara entre la variación experimentada en su superficie específica y la temperatura de calcinación empleada.
- ✓ Se preselecciona una temperatura de calcinación de 600°C como la más adecuada para preparar los adsorbentes.

Tras llevarse a cabo una serie de estudios preliminares de captura de CO₂ en termobalanza a presión atmosférica tanto en condiciones secas como en presencia de pequeñas cantidades de agua con los diferentes materiales calcinados a la temperatura preseleccionada, se determinó que:

- ✓ En presencia de agua se produce un aumento de la ganancia en masa respecto a los ensayos realizados con gas seco en todos los materiales en mayor o menor grado en el intervalo de temperaturas de interés.

- ✓ Las dolomitas estudiadas prácticamente no experimentan ganancia en masa y por tanto captura de CO_2 , siendo por ello descartadas para etapas posteriores de este trabajo de investigación.
- ✓ La muestra K-MG61 es aquella que proporciona mejores resultados en el intervalo de temperaturas estudiado, tanto en lo que se refiere a mayor capacidad de captura de CO_2 como a una mayor selectividad hacia la adsorción del mismo en presencia de vapor, ya que es la muestra que presenta una menor variación del incremento en masa experimentado en los ensayos de captura llevados a cabo con gas de alimentación seco y húmedo.
- ✓ La presencia de agentes promotores favorece claramente la eficacia del proceso de captura ya que el CO_2 es capturado mediante procesos de naturaleza química (enlaces químicos).
- ✓ Los estudios de mejora de la capacidad de captura de los materiales estudiados mediante el empleo de agentes promotores muestran que las dolomita ES dopada con K_2CO_3 incrementa su capacidad de captura respecto al material sin dopar cuando se añade hasta un porcentaje límite del agente promotor. No obstante en el intervalo de temperaturas de interés la capacidad de captura de la dolomita ES impregnada es siempre inferior a la de las hidrotalcitas estudiadas.
- ✓ En el caso del material K-MG61 la adición de lantano como segundo agente promotor no favorece la captura de CO_2 por parte del material estudiado. No obstante los resultados obtenidos abrieron la puerta a la futura exploración de otros cationes que puedan emplearse para tal fin.
- ✓ Se selecciona el material K-MG61 como el más adecuado para continuar los estudios llevados a cabo en este trabajo de investigación.

2. Estudios isotermos de captura de CO_2 a escala de laboratorio para el material seleccionado.

- ✓ Presiones parciales altas de CO_2 y la presencia de vapor de agua en la alimentación favorecen la eficacia de captura.
- ✓ La regeneración completa del adsorbente no es posible utilizando únicamente despresurización. El empleo de temperaturas de regeneración de 500°C permite regenerarlo casi completamente, lo cual confirma que el proceso de captura presenta una naturaleza química. Se observa además el efecto beneficioso del uso de vapor de agua durante el proceso de regeneración.

- ✓ El adsorbente seleccionado K-MG61 muestra actividad catalítica hacia la reacción water gas shift en las condiciones de proceso estudiadas, lo cual resulta beneficioso en el estudio de procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción.
- ✓ Se observa para todas las hidrotalcitas empleadas lo que se conoce como “efecto memoria” como mecanismo de captura de CO_2 cuando ésta se realiza en condiciones húmedas, ya que en presencia de vapor de agua y de CO_2 estos materiales son capaces de recuperar su estructura proporcionando un método eficaz para capturar dicho compuesto.
- ✓ Además de la reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita como método de captura de CO_2 en condiciones húmedas se comprueba que éste queda retenido en los materiales por adsorción química debido a la formación de diversos carbonatos que son diferentes en función de las relaciones Mg/Al, Mg/K y Al/K presentes en las muestras de hidrotalcita. Es precisamente por ello que dichas relaciones condicionan la temperatura de calcinación óptima para llevar a cabo la captura de CO_2 por parte de estos materiales.

3. Estudios del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS a escala laboratorio. Influencia de la temperatura y presencia de H_2S en su capacidad de captura y actividad catalítica.

Para optimizar el funcionamiento del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS se llevaron a cabo ensayos cíclicos de adsorción-reacción/desorción a las temperaturas en las que tras un único ciclo se alcanzaba un mayor compromiso entre su capacidad de captura y actividad catalítica ($T=300^\circ\text{C}$ y $T=350^\circ\text{C}$ respectivamente). De los resultados obtenidos se determinó que:

- ✓ De las dos temperaturas estudiadas el adsorbente muestra una actividad catalítica superior a $T=350^\circ\text{C}$ ($X_{\text{co}}=45\%$ frente $X_{\text{co}}=23\%$ a $T=300^\circ\text{C}$ y tras 4 ciclos de adsorción-reacción/desorción), temperatura en la que además se produce la ruptura simultánea de CO y CO_2 a lo largo de todos los ciclos desarrollados.
- ✓ La capacidad total de captura obtenida para el adsorbente es superior a $T=300^\circ\text{C}$ (0,81 mol de CO_2/kg frente a 0,64 mol de CO_2/kg a $T=350^\circ\text{C}$ tras el cuarto ciclo de adsorción desarrollado). Sin embargo, a $T=300^\circ\text{C}$ se produce una ruptura anticipada de CO reduciéndose así el número de moles de CO_2 capturados durante el proceso SEWGS.

- ✓ Por otro lado, el comportamiento del adsorbente es más estable a $T=300^{\circ}\text{C}$ que a $T=350^{\circ}\text{C}$, experimentando una reducción inferior tanto en su capacidad de captura de CO_2 como en su actividad catalítica a lo largo de los ciclos desarrollados.
- ✓ Se observa que el H_2 se adsorbe parcialmente en el material adsorbente empleado. Este efecto es más notable a $T=300^{\circ}\text{C}$ que a $T=350^{\circ}\text{C}$.
- ✓ Atendiendo a los parámetros estudiados, se concluye que el funcionamiento óptimo del adsorbente se produce a $T=350^{\circ}\text{C}$. Para optimizar la operación a $T=300^{\circ}\text{C}$ y conseguir la ruptura simultánea de CO y de CO_2 aprovechando así la totalidad de la capacidad de captura del adsorbente se plantea añadir un catalizador de reacción WGS junto con el adsorbente constituyendo el sistema híbrido desarrollado también en este trabajo de investigación.

Por último, se estudió la influencia que la presencia de H_2S ejerce en la capacidad de captura y en la actividad catalítica del material adsorbente. Al comparar los ensayos cíclicos realizados con aquellos desarrollados en condiciones análogas pero con gas dulce, se concluyó que:

- ✓ En cuanto a la actividad catalítica, la conversión final estable de CO alcanzada durante los ensayos WGS es inferior en condiciones ácidas. La interacción del potasio, responsable de la actividad catalítica del material, con el azufre, podría explicar este comportamiento. Estos resultados sugieren el planteamiento del estudio de la idoneidad del material bifuncional propuesto en este trabajo de investigación para este tipo de procesos. No obstante, la actividad catalítica en condiciones ácidas se mantiene prácticamente constante en valores próximos a un 30% a lo largo de los cuatro ciclos desarrollados mientras que en condiciones de gas dulce la conversión se reduce más de un 50% entre el primer y el último ciclo (de $X_{\text{co}} \approx 100\%$ a $X_{\text{co}} = 50\%$). Asimismo tanto con gas ácido como con gas dulce se produce la ruptura simultánea de CO y de CO_2 a lo largo de los ciclos desarrollados.
- ✓ La presencia de H_2S no afecta a la capacidad de captura del material en las condiciones empleadas y durante los cinco ciclos desarrollados. Asimismo los resultados obtenidos parecen sugerir un mecanismo común y competitivo para la captura de ambos compuestos, siendo preferencial la captura de CO_2 cuando se emplean concentraciones de H_2S de hasta 430 ppm.
- ✓ Los resultados obtenidos tanto de capacidad de captura de CO_2 del material adsorbente empleado como de actividad shift antes de la ruptura del CO_2 en presencia

de H_2S confirman la idoneidad del mismo para ser empleado en procesos de reacción water gas shift mejorada por adsorción con contenidos de H_2S de hasta 430 ppm.

4. Estudio de los sistemas híbridos propuestos (sistema híbrido adsorbente-catalizador, material bifuncional adsorbente-catalizador) en procesos SEWGS/WGS.

Sistema híbrido:

Los estudios preliminares en condiciones de gas dulce del sistema híbrido adsorbente-catalizador propuesto permitieron concluir que:

- ✓ La relación volumétrica adsorbente-catalizador depende de la temperatura elegida para el proceso. No es posible determinar un valor adecuado para todos los casos. Es absolutamente imprescindible realizar estudios específicos para cada sistema adsorbente-catalizador.
- ✓ Una relación en volumen adsorbente-catalizador de 10 es suficiente para garantizar la conversión completa de CO durante el proceso SEWGS en las condiciones empleadas ($T=300^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 50% v/v de vapor, gas de alimentación 5% CO/N_2).
- ✓ La adición de catalizador al adsorbente (sistema híbrido) permite incrementar la actividad catalítica del lecho y por lo tanto aumentar la conversión final de CO y retrasar su ruptura respecto al sistema constituido solo por el adsorbente en las mismas condiciones.
- ✓ El sistema híbrido estudiado facilita por lo tanto una mejora de la eficiencia del proceso y un aprovechamiento superior de la capacidad de adsorción del adsorbente cuando ambos sistemas (sistema híbrido y adsorbente solo) se emplean en las mismas condiciones.

Al comparar el funcionamiento en ensayos cíclicos del sistema híbrido desarrollado con el sistema constituido por el adsorbente solo en las mismas condiciones pero a la temperatura determinada como óptima para su funcionamiento en procesos SEWGS/WGS ($T=350^\circ\text{C}$) se pudo concluir que:

- ✓ Tanto el sistema híbrido a $T=300^\circ\text{C}$ como el material adsorbente a $T=350^\circ\text{C}$ presentan un buen funcionamiento en procesos SEWGS/WGS. No obstante el uso del sistema híbrido requiere todavía estudios de optimización adicionales para garantizar la ruptura simultánea de CO y CO_2 durante los ciclos consecutivos de adsorción-reacción.

Material bifuncional:

La comparativa entre los resultados obtenidos en los ensayos cíclicos de captura y captura-reacción (SEWGS/WGS) llevados a cabo con el adsorbente solo y con el material bifuncional adsorbente-catalizador en condiciones de gas ácido permitió determinar que:

- √ De los dos materiales estudiados el material bifuncional proporciona una actividad catalítica superior ($X_{CO}=95\%$ frente a $X_{CO}=31\%$ obtenido con el material adsorbente en las mismas condiciones y tras cuatro ciclos de adsorción-reacción). Además con ambos materiales se produce la ruptura simultánea de CO y CO₂ a lo largo de todos los ciclos desarrollados.
- √ Los valores de capacidad de captura obtenidos con el material bifuncional en ensayos de reacción water gas shift mejorada por adsorción fueron prácticamente iguales a los obtenidos con el material adsorbente en las mismas condiciones a lo largo del número de ciclos desarrollado. Sin embargo, los valores de capacidad de captura obtenidos con el material bifuncional en ensayos de captura son entre un 30-50% inferiores a los observados en el material adsorbente. Los resultados obtenidos indican que la presencia de molibdeno podría estar bloqueando algunos centros activos responsables de la captura, si bien se sigue investigando sobre ello.
- √ La selectividad del material bifuncional hacia el CO₂ respecto al H₂ producidos durante la reacción es mayor en todos los ciclos estudiados que la presentada por el material adsorbente lo cual permite la obtención tanto de una corriente más concentrada de H₂ durante los ciclos SEWGS como de una corriente de CO₂ más pura durante el proceso de regeneración del material.
- √ No obstante, antes de confirmar las ventajas del material propuesto, es necesario optimizar tanto el procedimiento de sulfidación como la cantidad de agua empleada durante los ensayos llevados a cabo con el mismo, lo que, según los resultados obtenidos, lo convertiría en una buena opción como catalizador en procesos shift llevados a cabo en condiciones ácidas.

The background of the page features an abstract design. On the left side, there are several overlapping, curved shapes in various shades of blue, ranging from light to dark. These shapes appear to be stylized, possibly representing architectural elements or flowing liquid. In the bottom right corner, there is a pattern of small, light gray dots arranged in a grid-like fashion, which fades out towards the center. The overall aesthetic is clean and modern.

TRABAJO FUTURO



Con el fin de continuar con la mejora del funcionamiento del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS se plantean unas líneas de trabajo futuras que se presentan a continuación:

- Mejorar la capacidad de captura del material adsorbente seleccionado en el intervalo de temperaturas estudiado mediante su impregnación con agentes promotores.
- Estudiar la optimización del funcionamiento del sistema híbrido desarrollado a $T=300^{\circ}\text{C}$ para garantizar la ruptura simultánea de CO y CO_2 a lo largo de todos los ciclos desarrollados.
- Solucionar los problemas asociados al funcionamiento del material bifuncional empleado relacionados con la liberación de H_2S durante los procesos de adsorción-reacción. Para ello se modificará el procedimiento seguido para la sulfidación del mismo y se ajustará el contenido en agua durante el proceso. De este modo se evaluará en términos de pureza del H_2 y CO_2 obtenidos hasta qué punto compensa su empleo respecto al del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS.
- En caso de no resultar fructífero el apartado anterior, desarrollar materiales bifuncionales con un principio similar al empleado a lo largo de ese trabajo y que no presenten los problemas a él asociado y/o sistemas híbridos con catalizadores ácidos para así optimizar el funcionamiento del adsorbente seleccionado en procesos SEWGS/WGS en condiciones de gas ácido.
- Optimizar las condiciones de operación del material adsorbente seleccionado en procesos SEWGS (por ejemplo aproximando más la temperatura de regeneración a la de proceso para así minimizar los costes energéticos asociados al mismo).



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. *Cambio Climático Global*. 2015 [citado en 2016]. Disponible en: <http://cambioclimaticoglobal.com/gasesinv>.
2. *Libro electrónico de ciencias de la tierra y del medio ambiente. Tema 10: Contaminación de la atmósfera. Cambio climático y efecto invernadero*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <http://www4.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/10CAtm1/350CaCli.htm>.
3. *Consecuencias del efecto invernadero*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <http://twenergy.com/a/consecuencias-del-efecto-invernadero-609>.
4. IEA, *Energy Climate and Change. World Energy Outlook Special Report*. 2015.
5. IPCC, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*, K.P. The Core Writing Team, L. Meyer, Editor. 2014: Geneva, Switzerland.
6. *Conclusiones sobre la cumbre del clima de París*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <http://www.ecointeligencia.com/2015/12/conclusiones-paris-cop21/>.
7. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, *Inventario de gases de efecto invernadero de España serie 1990-2013. Sumario de resultados*. 2015.
8. Hernán Morales, C.T., *Tecnologías de captura y secuestro de CO₂*. 2008, Universidad Pontificia Católica de Chile. Departamento de Energía Eléctrica.
9. Figueroa, J.D., et al., *Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. **2**(1): p. 9-20.
10. Litynski, J.T., et al., *The United States Department of Energy's Regional Carbon Sequestration Partnerships Program Validation Phase*. Environment International, 2008. **34**(1): p. 127-138.
11. Borrero, F.V., *Diseño de herramientas de análisis experimental para el estudio de la oxidación parcial*. 2011, Escuela Superior Ingenieros Industriales Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química y ambiental.
12. Clemente, M.C. and J.R. Naharro, *Comparación de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ en la generación de energía*. 2009: Anales de la Real Academia de Doctores de España. p. 19-29.
13. IPCC, *Special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*, in *Special report on*

- carbon dioxide capture and storage*, O.D. Bert Metz, Heleen de Coninck, Manuela Loos Leo Meyer, Editor. 2005: New York (USA).
14. Cámara, A., et al. *Captura y almacenamiento de CO₂. X Congreso Nacional del Medio Ambiente (CONAMA 10)*. 2010. CIEMAT, Madrid.
 15. Merel, J., M. Clausse and F. Meunier, *Experimental Investigation on CO₂ Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(1): p. 209-215.
 16. Plaza, M.G., et al., *Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies*. Chemical Engineering Journal, 2010. **163**(1-2): p. 41-47.
 17. Samanta, A., et al., *Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(4): p. 1438-1463.
 18. Merkel, T.C., et al., *Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes*. Journal of membrane science, 2010. **359**(1): p. 126-139.
 19. Kanniche, M., et al., *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture*. Applied Thermal Engineering, 2010. **30**(1): p. 53-62.
 20. Jansen, D., et al., *Pre-combustion CO₂ capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **40**: p. 167-187.
 21. Meis, N., *Supported modified hydrotalcites as sorbent for CO₂ capture*. 2010, Utrecht University.
 22. FdE, *El futuro del carbón en la política energética española. Capítulo 6: Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂*. 2008.
 23. Romeo Giménez, L.M., et al., *Captura y almacenamiento de CO₂*. 2010: Pressas Universitarias de Zaragoza.
 24. Silvestre-Albero, J., et al., *Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂*. Anales de Química, 2014. **110**(1).
 25. Santamaría, E.S., *Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos*. 2014, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular.
 26. Bhatta, L.K.G., et al., *Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review*. Journal of Cleaner Production, 2015. **103**: p. 171-196.
 27. Global CCS Institute. *Large scale ccs projects*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <http://www.globalccsinstitute.com/>.
 28. IEA. *CCS resources*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <http://ieaghg.org/ccs-resources/rd-database>.

29. ZERO. *CCS Database*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <http://www.zeroco2.no/projects>.
30. PTECO. *Proyectos CAC*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: http://www.pteco2.es/1stProyectos.asp?id_cat=5.
31. MIT. *Carbon Capture and Sequestration Technologies*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <https://sequestration.mit.edu/index.html>.
32. Campbell, W., *Carbon capture & storage: assessing the economics*. McKinsey & Company, 2008.
33. NETL, *Cost and performance Baseline for Fossil Energy Plants. Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity*. 2010b.
34. Jansen, D., et al., *SEWGS Technology is Now Ready for Scale-up!* Energy Procedia, 2013. **37**: p. 2265-2273.
35. Yang, H., et al., *Economic Comparison of Three Gas Separation Technologies for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011. **19**(4): p. 615-620.
36. Yang, H., et al., *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. Journal of Environmental Sciences, 2008. **20**(1): p. 14-27.
37. Yong, Z. and A.E. Rodrigues, *Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**(14): p. 1865-1876.
38. Bhatta, L.K.G., et al., *Enhancement in CO₂ Adsorption on Hydrotalcite-based Material by Novel Carbon Support Combined with K₂CO₃ Impregnation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(43): p. 10876-10884.
39. Wang, Q., et al., *CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(1): p. 42-55.
40. Yong, Z., V. Mata and A.E. Rodrigues, *Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review*. Separation and Purification Technology, 2002. **26**(2–3): p. 195-205.
41. Harlick, P.J.E. and F.H. Tezel, *An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **76**(1–3): p. 71-79.
42. Siriwardane, R.V., et al., *Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon*. Energy & Fuels, 2001. **15**(2): p. 279-284.
43. Inui, T., Y. Okugawa and M. Yasuda, *Relationship between properties of various zeolites and their carbon dioxide adsorption behaviors in pressure swing adsorption operation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988. **27**(7): p. 1103-1109.

44. Ben-Mansour, R., et al., *Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review*. Applied Energy, 2016. **161**: p. 225-255.
45. Millward, A.R. and O.M. Yaghi, *Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(51): p. 17998-17999.
46. Llewellyn, P.L., et al., *High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101*. Langmuir, 2008. **24**(14): p. 7245-7250.
47. Liang, Y., et al., *Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents*. Energy & Fuels, 2004. **18**(2): p. 569-575.
48. Zhao, C., X. Chen and C. Zhao, *Study on CO₂ capture using dry potassium-based sorbents through orthogonal test method*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. **4**(4): p. 655-658.
49. Schladt, M.J., T.P. Filburn and J.J. Helble, *Supported Amine Sorbents under Temperature Swing Absorption for CO₂ and Moisture Capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(5): p. 1590-1597.
50. Lee, S., et al., *Screening Test of Solid Amine Sorbents for CO₂ Capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(19): p. 7419-7423.
51. Khatri, R.A., et al., *Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture*. Energy & Fuels, 2006. **20**(4): p. 1514-1520.
52. Chang, F-Y., et al., *Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas*. Separation and Purification Technology, 2009. **70**(1): p. 87-95.
53. Liu, S-H., et al., *Highly stable amine-modified mesoporous silica materials for efficient CO₂ capture*. Topics in Catalysis, 2010. **53**(3-4): p. 210-217.
54. Kaithwas, A., et al., *Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review*. Chemical Engineering Research and Design. **90**(10): p. 1632-1641.
55. Belmabkhout, Y. and A. Sayari, *Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO₂ adsorption over a wide range of conditions*. Adsorption, 2009. **15**(3): p. 318-328.
56. Reijers, R., et al., *SEWGS process cycle optimization*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 1155-1161.
57. Martínez, I., G. Grasa and J. Abanades, *Procesos de captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación-calcinación de CaO*. Boletín del Grupo Español del Carbón, 2015. **35**: p. 17-20.

58. Grasa, G.S. and J.C. Abanades, *CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(26): p. 8846-8851.
59. Li, L., et al., *Magnesia-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High Temperature CO₂ Capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(23): p. 10604-10613.
60. Jensen, M.B., et al., *CO₂ Sorption on MgO and CaO Surfaces: A Comparative Quantum Chemical Cluster Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(35): p. 16774-16781.
61. Hattori, H., *Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis*. Applied Catalysis A: General, 2001. **222**(1-2): p. 247-259.
62. Preda, G., et al., *The reactivity of CO₂ with K atoms adsorbed on MgO powders*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(37): p. 8156-8164.
63. Gregg, S.J. and J.D. Ramsay, *Adsorption of carbon dioxide by magnesia studied by use of infrared and isotherm measurements*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1970: p. 2784-2787.
64. Walspurger, S., et al., *The Crucial Role of the K⁺ Aluminium Oxide Interaction in K⁺Promoted Alumina and Hydrotalcite-Based Materials for CO₂ Sorption at High Temperatures*. ChemSusChem, 2008. **1**(7): p. 643-650.
65. Abbasian, J., A.H. Khayyat and R.B. Slimane, *Development of highly durable and reactive regenerable magnesium-based sorbents for CO₂ separation in coal gasification process*. 2005, Illinois Institute of Technology.
66. Duffy, A., G.M. Walker and S.J. Allen, *Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite*. Chemical Engineering Journal, 2006. **117**(3): p. 239-244.
67. Duan, Y., et al., *Thermodynamic Study of the CO₂ Capture Properties of M₂CO₃ (M= Na, K)- and CaCO₃-Promoted MgO Sorbents Towards Forming Double Salts*. Aerosol and Air Quality Research, 2014. **14**: p. 470-479.
68. Yrjas, K.P., C.A.P. Zevenhoven and M.M. Hupa, *Hydrogen Sulfide Capture by Limestone and Dolomite at Elevated Pressure. 1. Sorbent Performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(1): p. 176-183.
69. Gregg, S.J. and J.D.F. Ramsay, *Study of the adsorption of carbon dioxide by alumina using infrared and isotherm measurements*. The Journal of Physical Chemistry, 1969. **73**(5): p. 1243-1247.
70. CDTI, *Consortio estratégico nacional en investigación técnica del CO₂. Módulo 4: Captura en post-combustión*. 2005-2010.

71. Yong, Z., V. Mata and A.E. Rodrigues, *Adsorption of Carbon Dioxide on Basic Alumina at High Temperatures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2000. **45**(6): p. 1093-1095.
72. Cavani, F., F. Trifirò and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
73. Pergher, S.B.C., A. Corma and V. Fornes, *Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades*. Química Nova, 1999. **22**: p. 693-709.
74. Miyata, S., *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*. Clays Clay Miner, 1983. **31**(4): p. 305-311.
75. Ocaña Zarceño, M.A., *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados aplicación en catálisis básica*. 2005, Universidad Complutense de Madrid.
76. Oliveira, E.L.G., C.A. Grande and A.E. Rodrigues, *CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures*. Separation and Purification Technology, 2008. **62**(1): p. 137-147.
77. Stefaniak, E., et al., *The influence of preparation conditions on adsorption properties and porosity of dolomite-based sorbents*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **208**(1-3): p. 337-345.
78. Samtani, M., et al., *Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide*. Thermochimica Acta, 2001. **367-368**: p. 285-295.
79. Yang, X., L. Zhao and Y. Xiao, *Affecting mechanism of activation conditions on the performance of NaNO₃-modified dolomite for CO₂ capture*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2015. **10**(5): p. 754-763.
80. Pérez-Ramírez, J., S. Abelló and N.M. van der Pers, *Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction*. Chemistry—A European Journal, 2007. **13**(3): p. 870-878.
81. Nebot Diaz, I., et al., *Estudio de la descomposición térmica de compuestos tipo hidrotalcita*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2002. **41**(4): p. 411-414.
82. Dantas, T., et al., *CO₂ Adsorption on Modified Mg-Al-Layered Double Hydroxides*. Adsorption Science & Technology, 2015. **33**(2): p. 165-173.
83. Hutson, N.D., S.A. Speakman and E.A. Payzant, *Structural Effects on the High Temperature Adsorption of CO₂ on a Synthetic Hydrotalcite*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(21): p. 4135-4143.

84. Sharma, U., B. Tyagi and R.V. Jasra, *Synthesis and Characterization of Mg–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(23): p. 9588-9595.
85. McKenzie, A.L., C.T. Fishel and R.J. Davis, *Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites*. Journal of Catalysis, 1992. **138**(2): p. 547-561.
86. Aschenbrenner, O., et al., *Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions*. Chemical Engineering Research and Design. **89**(9): p. 1711-1721.
87. Coenen, K., et al., *Chemisorption working capacity and kinetics of CO₂ and H₂O of hydrotalcite-based adsorbents for sorption-enhanced water-gas-shift applications*. Chemical Engineering Journal, 2016. **293**: p. 9-23.
88. Gallucci, K., et al., *CO₂ sorption-enhanced processes by hydrotalcite-like compounds at different temperature levels*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2015. **13**(2): p. 143-152.
89. Yang, W., et al., *A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(15): p. 2945-2953.
90. Hudson, M.J., S. Carlino and D.C. Apperley, *Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide*. Journal of Materials Chemistry, 1995. **5**(2): p. 323-329.
91. León, M., et al., *Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(8): p. 3663-3671.
92. Reddy, M.K.R., et al., *Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(8): p. 2630-2635.
93. Stanimirova, T., et al., *Thermal evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites*. Clay Minerals, 2004. **39**(2): p. 177-191.
94. Reddy, E.P. and P.G. Smirniotis, *High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(23): p. 7794-7800.
95. Di Cosimo, J., et al., *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(2): p. 499-510.
96. van Selow, E.R., et al., *Improved sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 1090-1095.

97. Reijers, H., et al. *A new route for hydrogen production with simultaneous CO₂ capture. 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France.* 2006.
98. Bian, S-W., et al., *A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbon dioxide adsorption.* Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(39): p. 8705-8710.
99. Feng, H., et al., *Regenerable magnesium-based sorbent for high-pressure and moderate-temperature CO₂ capture: Physicochemical structures and capture performances.* Fuel, 2015. **159**: p. 559-569.
100. Siriwardane, R.V. and R.W. Stevens, *Novel Regenerable Magnesium Hydroxide Sorbents for CO₂ Capture at Warm Gas Temperatures.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(4): p. 2135-2141.
101. Reichle, W.T., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite).* Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.
102. Wang, Q., et al., *Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity.* Applied Clay Science, 2012. **55**: p. 18-26.
103. Meis, N.N.A.H., J.H. Bitter and K.P. de Jong, *Support and Size Effects of Activated Hydrotalcites for Precombustion CO₂ Capture.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(3): p. 1229-1235.
104. Abelló, S., et al., *Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations.* Applied Catalysis A: General, 2005. **281**(1–2): p. 191-198.
105. Xiao, G., et al., *Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(4): p. 634-639.
106. Zhang, K., et al., *Roles of double salt formation and NaNO₃ in Na₂CO₃-promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO₂ removal.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **12**: p. 351-358.
107. Mayorga, S.G., et al., *Carbon dioxide adsorbents containing magnesium oxide suitable for use at high temperatures.* 2001, U.S. Patent N°. 6,280,503. 28 Aug. 2001.
108. Harada, T., et al., *Alkali Metal Nitrate-Promoted High-Capacity MgO Adsorbents for Regenerable CO₂ Capture at Moderate Temperatures.* Chemistry of Materials, 2015. **27**(6): p. 1943-1949.

109. Abbasi, E., et al., *Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO₂ removal from syngas: 3. CO₂ capture and sorbent enhanced water gas shift reaction*. Fuel, 2014. **137**: p. 260-268.
110. Lee, C.H., et al., *Effect of pH-controlled synthesis on the physical properties and intermediate-temperature CO₂ sorption behaviors of K–Mg double salt-based sorbents*. Chemical Engineering Journal, 2016. **294**: p. 439-446.
111. Gaffney, T.R., et al., *Carbon dioxide pressure swing adsorption process using modified alumina adsorbents*. 1999, U.S. Patent N^o. 5,917,136. 29 Jun. 1999.
112. Lee, K.B., et al., *Performance of Na₂O promoted alumina as CO₂ chemisorbent in sorption-enhanced reaction process for simultaneous production of fuel-cell grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas*. Journal of Power Sources, 2008. **176**(1): p. 312-319.
113. Li, S., Y. Shi and N. Cai, *Potassium-Promoted γ -Alumina Adsorbent from K₂CO₃ Coagulated Alumina Sol for Warm Gas Carbon Dioxide Separation*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015. **3**(1): p. 111-116.
114. Lee, K.B., et al., *Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **308**(1): p. 30-39.
115. Ebner, A.D., S.P. Reynolds and J.A. Ritter, *Understanding the Adsorption and Desorption Behavior of CO₂ on a K-Promoted Hydrotalcite-like Compound (HTlc) through Nonequilibrium Dynamic Isotherms*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(18): p. 6387-6392.
116. Miguel, C.V., et al., *High temperature CO₂ sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites*. Separation and Purification Technology, 2014. **127**: p. 202-211.
117. Rahul, R., J.K. Satyarthi and D. Srinivas, *Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production*. Indian Journal of Chemistry-Part : Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical, 2011. **50**(8): p. 1017.
118. Bîrjega, R., et al., *Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **288**(1–2): p. 185-193.
119. Horiuchi, T., et al., *Effect of added basic metal oxides on CO₂ adsorption on alumina at elevated temperatures*. Applied Catalysis A: General, 1998. **167**(2): p. 195-202.
120. Iruretagoyena, D., et al., *Influence of Alkali Metals (Na, K, and Cs) on CO₂ Adsorption by Layered Double Oxides Supported on Graphene Oxide*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(46): p. 11610-11618.

121. Oldenhof, S., *Promoted Hydrotalcite as adsorbent for CO₂*. 2007, Utrecht University.
122. Lee, J.M., et al., *Enhancement of CO₂ Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation with K₂CO₃*. *Langmuir*, 2010. **26**(24): p. 18788-18797.
123. Walspurger, S., et al., *High CO₂ Storage Capacity in Alkali-Promoted Hydrotalcite-Based Material: In Situ Detection of Reversible Formation of Magnesium Carbonate*. *Chemistry – A European Journal*, 2010. **16**(42): p. 12694-12700.
124. Hufton, J., S. Mayorga and S. Sircar, *Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production*. American Institute of Chemical Engineers. *AIChE Journal*, 1999. **45**(2): p. 248.
125. Ding, Y. and E. Alpay, *High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2001. **79**(1): p. 45-51.
126. Hufton, J.R., et al., *Development of a process for CO₂ capture from gas turbines using a sorption enhanced water gas shift reactor system*. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 2005. I: p. 253-261.
127. Ficicilar, B. and T. Dogu, *Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash*. *Catalysis Today*, 2006. **115**(1–4): p. 274-278.
128. Hutson, N. and B. Attwood, *High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds*. *Adsorption*, 2008. **14**(6): p. 781-789.
129. van Selow, E.R., et al., *Carbon Capture by Sorption-Enhanced Water–Gas Shift Reaction Process using Hydrotalcite-Based Material*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(9): p. 4184-4193.
130. Martunus, M.R. Othman and W.J.N. Fernando, *Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. **138**(1–3): p. 110-117.
131. Halabi, M.H., et al., *High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(5): p. 4516-4525.
132. Wu, Y.J., et al., *K-Promoted Hydrotalcites for CO₂ Capture in Sorption Enhanced Reactions*. *Chemical Engineering & Technology*, 2013. **36**(4): p. 567-574.
133. Jang, H.J., et al., *Hydrothermal Synthesis of K₂CO₃-Promoted Hydrotalcite from Hydroxide-Form Precursors for Novel High-Temperature CO₂ Sorbent*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(9): p. 6914-6919.
134. Hanif, A., et al., *A study on high temperature CO₂ capture by improved hydrotalcite sorbents*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **236**: p. 91-99.

135. Kim, S., S.G. Jeon and K.B. Lee, *High-Temperature CO₂ Sorption on Hydrotalcite Having a High Mg/Al Molar Ratio*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(9): p. 5763-5767.
136. Wang, Q., et al., *The Effect of Trivalent Cations on the Performance of Mg-M-CO₃ Layered Double Hydroxides for High-Temperature CO₂ Capture*. ChemSusChem, 2010. **3**(8): p. 965-973.
137. Roelofs, J.C., et al., *The thermal decomposition of Mg–Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure*. Chemistry–A European Journal, 2002. **8**(24): p. 5571-5579.
138. Constantino, V.R.L. and T.J. Pinnavaia, *Basic Properties of Mg^{2+1-x}Al^{3+x} Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(4): p. 883-892.
139. Wang, X.P., et al., *High-Temperature Adsorption of Carbon Dioxide on Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite-Like Compounds*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(2): p. 614-618.
140. Yavuz, C.T., et al., *Markedly Improved CO₂ Capture Efficiency and Stability of Gallium Substituted Hydrotalcites at Elevated Temperatures*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(15): p. 3473-3475.
141. Lwin, Y. and F. Abdullah, *High temperature adsorption of carbon dioxide on Cu–Al hydrotalcite-derived mixed oxides: kinetics and equilibria by thermogravimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009. **97**(3): p. 885-889.
142. Wang, Q., et al., *Synthesis of high-temperature CO₂ adsorbents from organo-layered double hydroxides with markedly improved CO₂ capture capacity*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(6): p. 7526-7530.
143. Li, S., et al., *High-Performance CO₂ Adsorbent from Interlayer Potassium-Promoted Stearate-Pillared Hydrotalcite Precursors*. Energy & Fuels, 2013. **27**(9): p. 5352-5358.
144. Zhenissova, A., et al., *Experimental evaluation of Mg- and Ca-based synthetic sorbents for CO₂ capture*. Chemical Engineering Research and Design, 2014. **92**(4): p. 727-740.
145. Iruretagoyena, D., M.S.P. Shaffer and D. Chadwick, *Layered Double Oxides Supported on Graphene Oxide for CO₂ Adsorption: Effect of Support and Residual Sodium*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(26): p. 6781-6792.
146. Hanif, A., S. Dasgupta and A. Nanoti, *High temperature CO₂ adsorption by mesoporous silica supported magnesium aluminum mixed oxide*. Chemical Engineering Journal, 2015. **280**: p. 703-710.

147. Garcia-Gallastegui, A., et al., *Layered double hydroxides supported on multi-walled carbon nanotubes: preparation and CO₂ adsorption characteristics*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(28): p. 13932-13940.
148. Garcia-Gallastegui, A., et al., *Graphene Oxide as Support for Layered Double Hydroxides: Enhancing the CO₂ Adsorption Capacity*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(23): p. 4531-4539.
149. Iruretagoyena, D., M.S.P. Shaffer and D. Chadwick, *Adsorption of carbon dioxide on graphene oxide supported layered double oxides*. Adsorption, 2013. **20**(2): p. 321-330.
150. Zhu, X., et al., *Layered double oxide/activated carbon-based composite adsorbent for elevated temperature H₂/CO₂ separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(30): p. 9244-9253.
151. Li, S., et al., *Synthesis, Pelleting, and Performance Evaluation of a Novel K-Promoted γ -Alumina/MgAl-Layered Double Oxide Composite Adsorbent for Warm Gas H₂/CO₂ Separation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(28): p. 7154-7163.
152. Bhatta, L.K.G., et al., *Layered Double Hydroxides/Multiwalled Carbon Nanotubes-Based Composite for High-Temperature CO₂ Adsorption*. Energy & Fuels, 2016. **30**(5): p. 4244-4250.
153. Gazzani, M., E. Macchi and G. Manzolini, *CO₂ capture in integrated gasification combined cycle with SEWGS – Part A: Thermodynamic performances*. Fuel, 2013. **105**: p. 206-219.
154. Alptekin, G., *Pilot Testing of a Highly Efficient Pre-Combustion Sorbent-Based Carbon Capture System*. 2016 [citado en 2016]. Disponible en: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/carbon-capture/pre-combustion/de-fe0013105>.
155. Richardson, C., et al., *Evaluation of Dry Sorbent Injection Technology for Pre-Combustion CO₂ Capture*. 2013, URS Group, Inc., Austin, TX (United States); National Energy Technology Laboratory (NETL), Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV (United States).
156. Phalak, N., et al., *Calcium Looping Process for Clean Coal Conversion: Design and Operation of the Subpilot-Scale Carbonator*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(30): p. 9938-9944.
157. Harrison, D.P., *Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(17): p. 6486-6501.
158. van Selow, E.R., et al., *Performance of sorption-enhanced water-gas shift as a pre-combustion CO₂ capture technology*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 689-696.

159. Boon, J., et al., *Comparison of the efficiency of carbon dioxide capture by sorption-enhanced water–gas shift and palladium-based membranes for power and hydrogen production*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. **50**: p. 121-134.
160. Chanburanasiri, N., et al., *Simulation of Methane Steam Reforming Enhanced by in Situ CO₂ Sorption Using K₂CO₃-Promoted Hydrotalcites for H₂ Production*. Energy & Fuels, 2013. **27**(8): p. 4457-4470.
161. van Selow, E., et al., *Qualification of the ALKASORB sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process*. Energy Procedia, 2013. **37**: p. 180-189.
162. Ratnasamy, C. and J.P. Wagner, *Water gas shift catalysis*. Catalysis Reviews, 2009. **51**(3): p. 325-440.
163. Natesakhawat, S., et al., *Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **260**(1): p. 82-94.
164. Wheeler, C., et al., *The water–gas-shift reaction at short contact times*. Journal of Catalysis, 2004. **223**(1): p. 191-199.
165. Hilaire, S., et al., *A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **215**(1–2): p. 271-278.
166. Hwang, K-R., C-B. Lee and J-S. Park, *Advanced nickel metal catalyst for water–gas shift reaction*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(3): p. 1349-1352.
167. Cunha, A.F., et al., *Sorption enhanced steam reforming of ethanol on hydrotalcite-like compounds impregnated with active copper*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. **91**(3): p. 581-592.
168. Dewoolkar, K.D. and P.D. Vaidya, *Tailored hydrotalcite-based hybrid materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(14): p. 6094-6106.
169. Wu, G., et al., *Sorption enhanced steam reforming of ethanol on Ni-CaO-Al₂O₃ multifunctional catalysts derived from hydrotalcite-like compounds*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(10): p. 8942-8949.
170. Dewoolkar, K.D. and P.D. Vaidya, *Improved Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming over Hydrotalcite- and Calcium-Based Hybrid Materials*. Energy & Fuels, 2015. **29**(6): p. 3870-3878.
171. Moreira, M.N., et al., *Copper based materials for water-gas shift equilibrium displacement*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **189**: p. 199-209.

172. Thouchprasitchai, N., A. Luengnaruemitchai and S. Pongstabodee, *The activities of Cu-based Mg–Al layered double oxide catalysts in the water gas shift reaction*. International Journal of Hydrogen Energy.
173. Manzolini, G., et al., *Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part A: Thermodynamic performances*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(2): p. 200-213.
174. Allam, R.J., et al., *Vol 1 - Development of sorption enhanced water gas shift process*, in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, David C. Thomas, Editor. 2005, Elsevier. p. 221-256.
175. Jang, H.M., et al., *High-purity hydrogen production through sorption enhanced water gas shift reaction using K_2CO_3 -promoted hydrotalcite*. Chemical Engineering Science, 2012. **73**: p. 431-438.
176. Gale, J., et al., *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Development of CO_2 sorbents for the SEWGS process using high throughput techniques*. Energy Procedia, 20. **4**: p. 1104-1109.
177. Lu, H., Y. Lu and M. Rostam-Abadi, *CO_2 sorbents for a sorption-enhanced water–gas-shift process in IGCC plants: A thermodynamic analysis and process simulation study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(16): p. 6663-6672.
178. Lee, K.B., et al., *Reversible chemisorption of carbon dioxide: simultaneous production of fuel-cell grade H_2 and compressed CO_2 from synthesis gas*. Adsorption, 2007. **13**(3-4): p. 385-397.
179. Xue, E., M. O'Keeffe and J.R.H. Ross, *Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur*. Catalysis Today, 1996. **30**(1–3): p. 107-118.
180. Sánchez, J.M., et al., *Laboratory- and bench-scale studies of a sweet water–gas-shift catalyst for H_2 and CO_2 production in pre-combustion CO_2 capture*. Fuel, 2013. **114**: p. 191-198.
181. Ding, Y. and E. Alpay, *Equilibria and kinetics of CO_2 adsorption on hydrotalcite adsorbent*. Chemical Engineering Science, 2000. **55**(17): p. 3461-3474.
182. Boon, J., et al., *Isotherm model for high-temperature, high-pressure adsorption of and on K-promoted hydrotalcite*. Chemical Engineering Journal, 2014. **248**: p. 406-414.
183. van Dijk, H.A.J., et al., *Testing of hydrotalcite-based sorbents for CO_2 and H_2S capture for use in sorption enhanced water gas shift*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(3): p. 505-511.

184. Singh, R., et al., *High temperature materials for CO₂ capture*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 623-630.
185. Reddy, M.K.R., et al., *Effect of SO_x Adsorption on Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(19): p. 7357-7360.



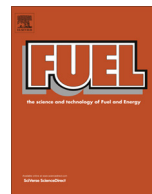
ANEXO I



PUBLICACIÓN I

MARTA MAROÑO, YARIMA TORREIRO, LUCÍA MONTENEGRO, JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ. LAB-SCALE TESTS OF DIFFERENT MATERIALS FOR THE SELECTION OF SUITABLE SORBENTS FOR CO₂ CAPTURE WITH H₂ PRODUCTION IN IGCC PROCESSES. FUEL (2014), 116: 861-870.





Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes



Marta Maroño ^{a,*}, Yarima Torreiro ^b, Lucía Montenegro ^a, Josemaría Sánchez ^a

^a CIEMAT, Energy Department, Madrid, Spain

^b National Centre for Experimentation in Hydrogen Technologies and Fuel Cells (CNETHPC), Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- Regenerable sorbent selection for CO₂ capture under SEWGS conditions.
- Hydrotalcites provided better results than dolomites.
- The presence of steam showed a net positive effect on CO₂ capture efficiency.
- Thermal regeneration required for K-doped hydrotalcite-based sorbents.
- Material MG61-K₂CO₃ selected as the most promising.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2012

Received in revised form 22 March 2013

Accepted 25 March 2013

Available online 10 April 2013

Keywords:

Carbon dioxide capture with solid sorbents
Potassium promoted hydrotalcite materials
Dolomites

ABSTRACT

In this work two different types of materials, potassium carbonate promoted hydrotalcites and natural dolomites, have been investigated at laboratory scale to select the most promising sorbent to be used in a water gas shift membrane reactor (WGSMR). Sorbents were prepared by calcination in the temperature range of 500–800 °C. Two experimental campaigns were carried out, the first one in a thermobalance under dynamic conditions (cooling down in a CO₂/N₂ stream) and the second one in a fixed bed reactor under isothermal conditions at 300 °C. The influence of the preparation method, system pressure and water content in the feed gas on the performance of the sorbents has been investigated and the results obtained are described in this paper.

As expected, K-doped hydrotalcite-based sorbents provided higher CO₂ capture capacities than natural dolomites, which were found to require a deeper study to optimise their performance. For hydrotalcites, steam partial pressures, Mg/Al ratio and calcination temperature were found to play a crucial role in their CO₂ capture capacities. Material Mg61-K₂CO₃ calcined at 600 °C provided an initial CO₂ capture capacity of 9 mol/kg at $P_{\text{CO}_2} = 0.34$ bar and $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.55$ bar so this material was pre-selected to be used in the WGSMR system. Under those operating conditions formation of MgCO₃ is suspected to occur so detailed studies are being carried out to confirm this hypothesis. The efficiency of thermal regeneration and depressurisation as regeneration method was explored at 1 bar and 5 bar in four sorption–desorption cycles and the combination of both approaches was found to provide the best results. Cycling behaviour and optimisation of the regeneration conditions are being carried out before going to the membrane reactor.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Some of the most promising technologies for the capture of CO₂ with H₂ production in gasification processes – as alternative to liquid amines and pressure swing adsorption (PSA)–include the use of regenerable sorbents in the so-called sorption enhanced water gas shift reaction process (SEWGS) and the water gas shift membrane reactor (WGSMR) approach for enhancing the production of H₂ with CO₂ capture [1,2].

In a WGS membrane reactor a WGS catalyst is combined with a H₂ selective membrane. The continuous removal of H₂ from the reaction media enhances the conversion of CO to H₂ and CO₂. This approach is being investigated by a good number of research groups [3–8]. The SEWGS approach combines a high temperature WGS catalyst and a CO₂ sorbent in the same reactor. Suitable sorbents are required to have high CO₂ capture capacity and selectivity towards CO₂ at temperatures in the range of 300–500 °C, adequate sorption–desorption kinetics (easy regenerable), mechanical strength and low cost [9]. Only a few types of materials are reported in the literature to approach the objectives: hydrotal-

* Corresponding author.

E-mail address: marta.marono@ciemat.es (M. Maroño).

cite-like materials and precursors of MgO such as dolomites or magnesite.

Dolomites ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) are double carbonates of calcium and magnesium with a theoretical composition of 54.35% CaCO_3 and 45.65% MgCO_3 . The suitability of dolomites as precursors to prepare sorbents for selectively capture CO_2 in the temperature range of interest is being explored by different authors due to their higher resistance to sintering and their low cost [10–12]. Recently the beneficial effects of the modification of the dolomites with carbonated species in the CO_2 capture process has also been reported [13].

Hydrotalcites are materials that belong to a family of layered double hydroxide solids with the general stoichiometry $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2\text{A}_{x/m}^{m-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. This type of materials is being studied as CO_2 adsorbents for pre-combustion processes at temperatures as high as 300 °C [14] and they have demonstrated to be suitable CO_2 sorbents at temperatures in the range of 350–500 °C. This operating temperature window favour their suitability to be used in processes such as the sorption enhanced water gas shift process [15–17] or the sorption enhanced methane steam reforming [18]. Recently special attention is being paid to the role of potassium and other alkalis as promoters in the CO_2 capture capacity of hydrotalcites [19–23].

Under conditions of sorption enhanced WGS process, sorbents are exposed to gas mixtures consisting basically of CO_2 , CO, H_2 , and steam, so it is necessary to investigate the role of CO_2 and steam partial pressures in their CO_2 capture capacity. In the case of dolomite-based materials a beneficial effect of the presence of steam in the CO_2 capture process has been reported by several authors who suggested that this effect can be likely due to the increase in the specific surface area and the porosity of the sorbents under such conditions [11,13]. In general, reported CO_2 capture capacities of K-promoted hydrotalcites under dry CO_2 gas conditions and/or low CO_2 pressures are lower than those obtained at high steam and CO_2 pressures. However, the effect of water and its role in the CO_2 capture mechanism in this type of materials is still controversial. Recently Walspurger et al. [24] have reported very high CO_2 capture capacities in potassium carbonate promoted hydrotalcites with high Mg/Al ratio due to the formation of MgCO_3 under high carbon dioxide and steam partial pressures.

In this study a screening of commercial (K-doped hydrotalcites) and natural (dolomites) materials was performed at laboratory scale to identify the best candidate to be used under conditions of water gas shift membrane reactor in a Pd membrane reactor. The selection of commercial and natural materials as precursors for the preparation of sorbents was based on their availability to guarantee the future scaling up of the results. Under the proposed approach a selective regenerable sorbent, working in the temperature range of 300–500 °C and pressures up to 15 bar is searched.

The effect of main operating parameters, i.e. temperature, pressure and water content on the CO_2 capture capacity of the materials is investigated and discussed. The regenerability of the sorbents has been studied at 1 bar and 5 bar using thermal regeneration and depressurisation. Detailed studies on cycling behaviour of the best material identified are being performed and next activities include the study of the binary system catalyst–adsorbent at laboratory and bench-scale and finally their integration in the membrane reactor.

2. Experimental section

2.1. Materials

Three commercial K-doped hydrotalcite-based materials and two natural dolomites have been considered in this study. Hydrotalcite samples have been supplied by SASOL Germany GmbH in

pellets of 5 × 5 mm and with different Mg/Al ratios, K_2CO_3 content and heating pre-treatment. Dolomite samples have been provided by different partners in other projects. They have different origin and composition. Table 1 describes the main characteristics of each material as received from the suppliers.

2.2. Characterisation of materials

X-Ray Diffraction (XRD) analysis of the samples was performed with a X'Pert-MPD PHILIPS using Cu K α radiation. The porous texture characterisation of all materials was assessed by physical gas adsorption, nitrogen and CO_2 adsorption at –196 and 0 °C respectively, in an Autosorb-6 apparatus (by Quantachrome Corp.). The samples were out gassed at 250 °C under vacuum for 4 h. Apparent BET (Brunauer, Emmett and Teller) surface area and micropore volume were calculated by fitting nitrogen adsorption data to BET and Dubinin–Radushkevich equations, respectively. Narrow micropore volume (pore size smaller than 0.7 nm) was calculated from CO_2 adsorption at 0 °C using the Dubinin–Radushkevich equation.

2.3. Thermo-gravimetric analysis

Thermo-gravimetric analysis of as-supplied samples was performed in a thermobalance METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851^c. In each test approximately 50 mg of sample was placed in a ceramic basket and heated in N_2 flow (100 ml/min) from room temperature to up to 900–1000 °C at a heating rate of 10 °C/min.

2.4. Preparation of sorbents

All the sorbents described in this paper were prepared by calcination. A calcination programme was designed based on the thermo-gravimetric results. Hydrotalcite samples were calcined at temperatures in the range of 500–700 °C and dolomites were calcined at temperatures in the range of 600–800 °C. All samples were calcined in air at chosen temperatures for 4 h and then kept in a dryer overnight.

2.5. CO_2 capture screening tests

A first series of screening tests was carried out in a thermobalance at atmospheric pressure to investigate the performance of the different materials in presence of CO_2 in the range of temperatures of interest. In a typical run about 50 mg of sample was placed in a ceramic basket, heated in N_2 (100 ml/min) up to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min and held at that temperature for 1 h. Then, the heater was shut off and the sample was cooled down to room temperature using a flow of 100 ml/min of CO_2/N_2 (15% CO_2). A saturation system consisting of a thermostatic bath with an impinger was designed to allow the stream of CO_2/N_2 to be saturated in water prior to enter the thermobalance. Fig. 1 shows a flow chart of the saturation system. Saturation temperature was held at 20 °C for all the tests so the amount of water fed in each test was around 1.7 mg/min. CO_2 capture tests were carried out under both dry and wet feed gas conditions. A two position manual valve allowed the change between dry and wet feed gas depending on the operating mode.

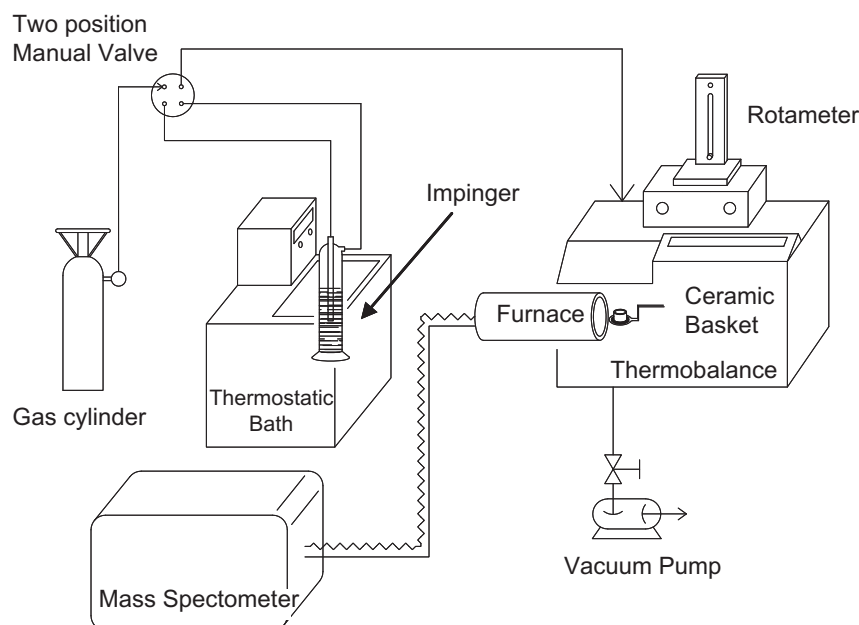
2.6. CO_2 isothermal capture tests

Isothermal CO_2 capture experiments were carried out for those materials showing the best performance in the temperature range of interest, i.e. 300–500 °C during the previous CO_2 capture screening tests. A computerised Microactivity Pro Unit equipped with a fixed bed reactor was used and a piston pump was coupled to

Table 1

Description of the materials studied in this work.

Material	Sample ID	Mg/Al	K ₂ CO ₃	Form	Pre-treatment
Hydrotalcite	Puralox MG30-K ₂ CO ₃	0.5	17 wt%	Pellets	Two steps heating: 1 h at 250 °C followed by 24 h at 450 °C
Hydrotalcite	Puralox MG61-K ₂ CO ₃	2	20 wt%	Pellets	Two steps heating: 1 h at 250 °C followed by 2 h at 400 °C
Hydrotalcite	Puralox MG70-K ₂ CO ₃ HT	3	20 wt%	Pellets	Hydrated, not calcined
Material	Sample ID	Ca/Mg	Colour	Form	Pre-treatment
Dolomite	DolomiteES (Spain)	1.2	White	<1 mm	None
Dolomite	DolomiteIT (Italy)	1	Light grey	<0.8 mm	None

**Fig. 1.** Flow chart of the saturation system used in the screening CO₂ capture test carried out in the thermobalance.

the system to add water to the gas mixture. A detailed description of the system can be found somewhere else [25].

Tests were performed using 10–15 g of sample. The procedure followed in all the tests was the same: first, the sample was out gassed in N₂ at 500 °C for 1 h, then the reactor was cooled down to the defined adsorption temperature, i.e. 300 °C and pressurised to the desired total pressure (1–15 bar). The study of the effect of calcination temperature, total system pressure and feed gas water content (maximum amount of water tested was 35% v/v) is included. Dry feed gas composition consisted of a mixture of CO₂/N₂ (4% v/v CO₂). Influence of pressure was investigated between 1–10 bar and the efficiency of depressurisation as regeneration method was also explored. CO₂ capture capacity is measured in mol/kg, and it is calculated from the breakthrough curves. At least three sorption–desorption cycles were performed to check the regenerability of the materials.

3. Results and discussion

3.1. Preparation of sorbents

As mentioned before all the sorbents studied in this work have been prepared by calcination. First, complete thermo-gravimetric analysis (TGA) of all samples was performed in a thermobalance by heating 50 mg of sample in N₂ flow (100 cc/min) from room temperature to up to 1000 °C at a heating rate of 10 °C/min. According to the results obtained from the thermo-gravimetric analysis a calcination programme was defined for each type of

material. X-Ray Diffraction analysis and N₂ isotherms at 77 K were performed to investigate the influence of calcination temperature on the textural and structural properties of the materials.

3.1.1. Hydrotalcites

According to literature, thermal decomposition of hydrotalcite-based materials under atmospheric pressure follows a generally accepted pathway: in a first step, at temperatures below 150 °C, a dehydration process causes the release of superficial and inter-layer water. Then, at temperatures between 250 °C and 400 °C, simultaneously or consecutively, dehydroxilation and decarbonation processes take place releasing structural H₂O and CO₂ [26]. However, the exact temperature at which this sequence of events occurs depends on several parameters such as the preparation method, Mg/Al ratio or the presence of promoters in the samples [27].

Fig. 2 shows the thermo-gravimetric analysis results obtained for the three hydrotalcite samples under study in this work. As expected, differences in calcination history of the materials have conditioned their weight loss profile. In the case of sample MG30-K₂CO₃ (heated at 250 °C for 1 h and further heated at 450 °C for 24 h) only a clear initial weight loss is showed at temperatures below 100 °C which probably corresponds to loss of humidity. Then, a continuous and very smooth weight loss profile has been obtained. Weight loss profile obtained for sample MG61-K₂CO₃ (see Fig. 2) suggested that, as this sample has been heated first at 250 °C for 1 h and then at 400 °C for 2 h (according to information provided by the supplier), the deshydroxilation and decarbonation steps

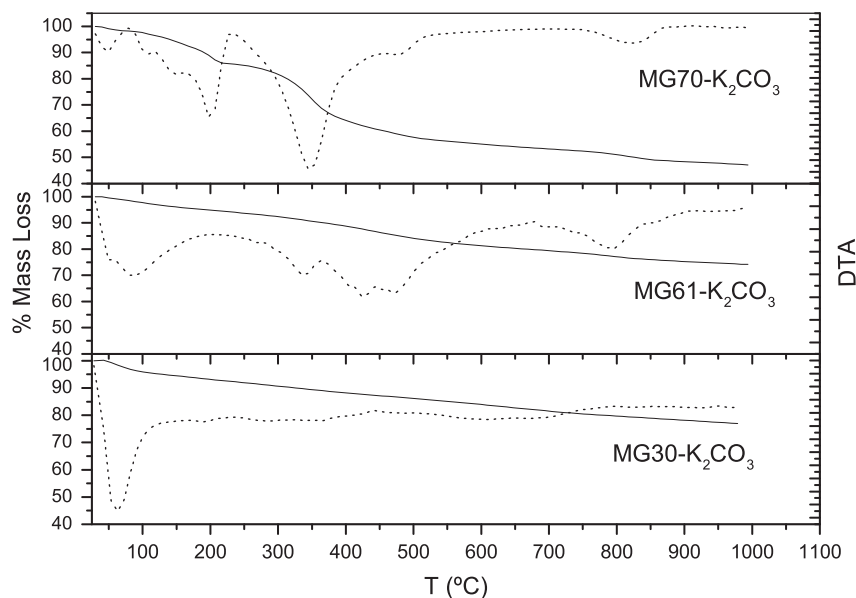


Fig. 2. Thermo-gravimetric profiles of the three hydrotalcite samples studied in this work

might have been still incomplete so additional release of CO_2 and H_2O took place under the thermo-gravimetric analysis. Weight loss profile obtained for material $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$ (see Fig. 2) approaches that of a typical pattern of the thermal decomposition of a potassium carbonate promoted hydrotalcite-based material.

An additional weight loss at temperatures above 800–900 °C (see Fig. 2) can be observed for all samples which probably corresponds to the decomposition of carbonates and bulk potassium carbonate.

Hydrotalcites are usually calcined at temperatures between 500 °C and 700 °C which is the range where hydroxyl-carbonate completely decomposes without forming crystalline spinel [28]. The thermo-gravimetric profiles obtained for the three hydrotalcite samples studied in this work suggested that a minimum calcination temperature of 600 °C could guarantee that mostly all CO_2 has been released from the structure and the material could be ready for capturing CO_2 . Then, sorbents were prepared at both 600 °C and 700 °C and the resulting samples were analysed by X-Ray Diffraction (XRD). Results are showed in Fig. 3 in which the XRD pattern of the as-supplied samples has been included for comparison.

XRD pattern for sample $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$ (Fig. 3, left) confirmed that it has been supplied in its hydrated form. After calcination at 600 °C the initial structure is completely lost and the presence of MgO , K-dawsonite ($\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) and $\text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.0035\text{H}_2\text{O}$ can be clearly observed. Upon calcination at 700 °C only MgO phase is clearly identified and the intensity of the peaks corresponding to carbonates is decreased. No spinel formation was detected for this sample calcined at 700 °C.

XRD profile for $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ (Fig. 3, centre) shows that upon calcination at 600 °C the formation of MgO , K-dawsonite ($\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) and $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ is clearly observed. Upon calcination at 700 °C the K-dawsonite phase disappeared, carbonates started to vanish and only MgO and a new phase of potassium aluminium oxide hydrate ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) can be clearly identified. No spinel formation was detected for this sample calcined at 700 °C.

XRD profile for material $\text{MG30-K}_2\text{CO}_3$ (Fig. 3, right) showed that it has a very amorphous structure. Although it was possible to identify the phase magnesium oxide (MgO) and gamma-alumina (Al_2O_3), the predominant phase was the oxide $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$, hindering the presence of other species such as carbonates or hydrates that might be present in the material. Upon calcination at 700 °C it

was possible to identify the formation of the spinel phase (MgAl_2O_4).

To our knowledge this is the first time that formation of K-dawsonite ($\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) has been reported to be identified by XRD in K-doped hydrotalcites calcined at temperatures up to 600 °C. Contrary to observations of other authors that claimed that the K-dawsonite phase disappears between 300 °C and 400 °C [29] our results showed that this phase is still present in all samples after calcination at 600 °C (see Fig. 3). Recent results also suggested that this phase might be responsible for the CO_2 capture capacity showed by this type of materials under dry feed gas conditions [30].

3.1.2. Dolomites

Despite a general agreement on the main decomposition process of dolomites, there are still discrepancies on the precise mechanism and the limiting partial pressure of CO_2 that may condition the course of the dolomite decomposition [31–34]. Assuming that dolomites follow the thermal decomposition pathway predicted by equilibrium, half-calcined dolomites (i.e., $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) would provide very good sorbents for capturing CO_2 in the temperature range of interest, containing theoretically 21% w/w MgO . However, because of special lattice structure of dolomite [35] the measured concentration of MgO in the half-calcined dolomite may be significantly different than the theoretical value. Fig. 4 shows the thermo-gravimetric profiles obtained for both dolomite samples, dolomite ES and dolomite IT, considered in this study.

Dolomite ES decomposed in several steps showing an initial weight loss at temperatures lower than 100 °C, which probably corresponds to humidity loss, then another weight loss between 300 °C and 400 °C which might correspond to the release and decomposition of MgCO_3 to form MgO and finally a weight loss of approximately 30% at temperatures above 750 °C which may correspond to the decomposition of CaCO_3 to CaO . In the case of sample dolomite IT, the thermo-gravimetric pattern showed that no decomposition occurred until 800 °C.

XRD analysis was performed for samples dolomite ES and dolomite IT precalcined in the temperature range of 600–800 °C. Fig. 5 (left) shows that in the case of dolomite ES upon calcination at 600 °C, dolomite, MgO , CaO and CaCO_3 phases coexisted. As calcination temperature increases to 700 °C dolomite phase disappeared and the formation of CaO and MgO are evident. Finally, at

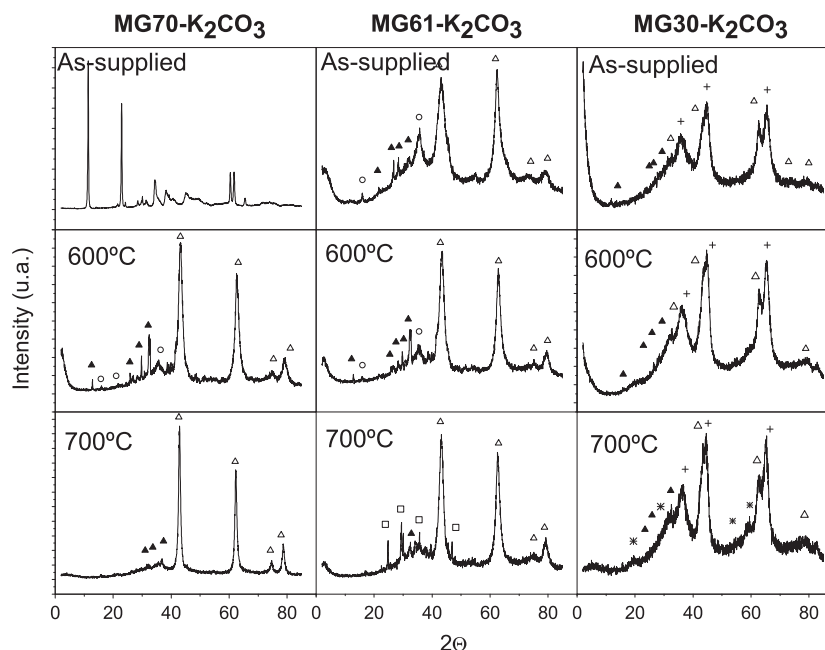


Fig. 3. XRD patterns of hydrotalcite samples as-supplied, precalcined at 600 °C and precalcined at 700 °C. (Δ) MgO; (\circ) $\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; (\blacktriangle) K_2CO_3 ; (\square) Potassium aluminium oxide hydrate ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); (*) Spinel (MgAl_2O_4).

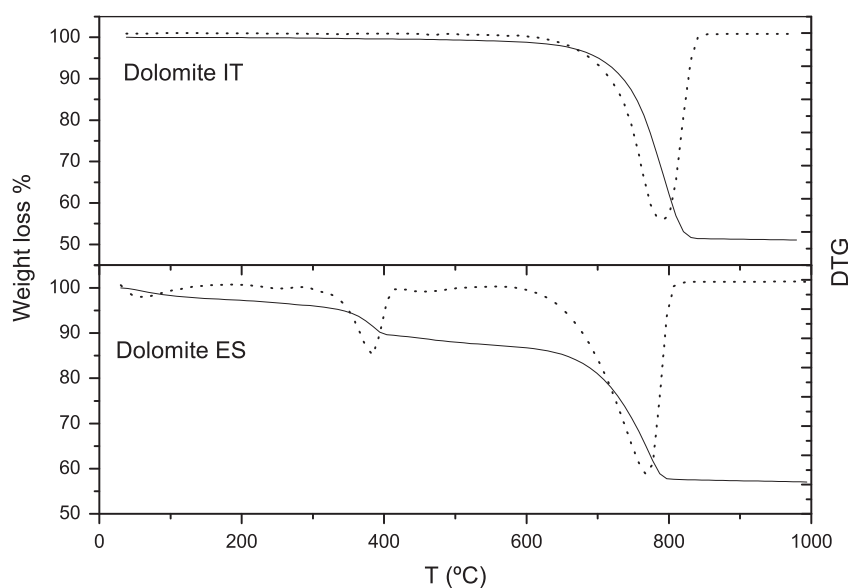


Fig. 4. Thermo-gravimetric profiles of Dolomite samples studied in this work.

800 °C dolomite ES is fully converted to MgO and CaO. In the case of sample dolomite IT, despite the thermo-gravimetric profile (see Fig. 4) showed that it does not decomposed until reaching 800 °C, upon calcination at 600 °C the presence of dolomite, MgO and CaCO_3 phases can be clearly observed and these phases remained after calcination at 700 °C. Only upon calcination at 800 °C the dolomite phase disappeared completely and the oxides (CaO and MgO) are clearly visible.

When using dolomites for capturing CO_2 at temperatures in the range of 300–500 °C, best sorbents for CO_2 capture will be those where conversion is maximised to obtain MgO phase and CaCO_3 has not yet been converted to CaO. According to the XRD and thermo-gravimetric analysis results, neither dolomite ES nor dolomite IT samples studied in this work follow the theoretical thermal

decomposition pathway predicted by the equilibrium and a compromise is needed for the selection of the best sorbent.

3.2. Preliminary screening tests

A first series of CO_2 capture screening tests was performed at atmospheric pressure using the thermobalance. The procedure followed in all tests consisted of quenching the samples from 600 °C to room temperature in a CO_2/N_2 stream (15% CO_2) or a 15% $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ stream. As described previously in this paper wet feed gas was prepared by saturating the feed gas stream with water at 20 °C prior to enter the thermobalance. Ten sorbents were tested under dry and wet feed gas conditions (six samples of hydrotalcite and four samples of dolomite).

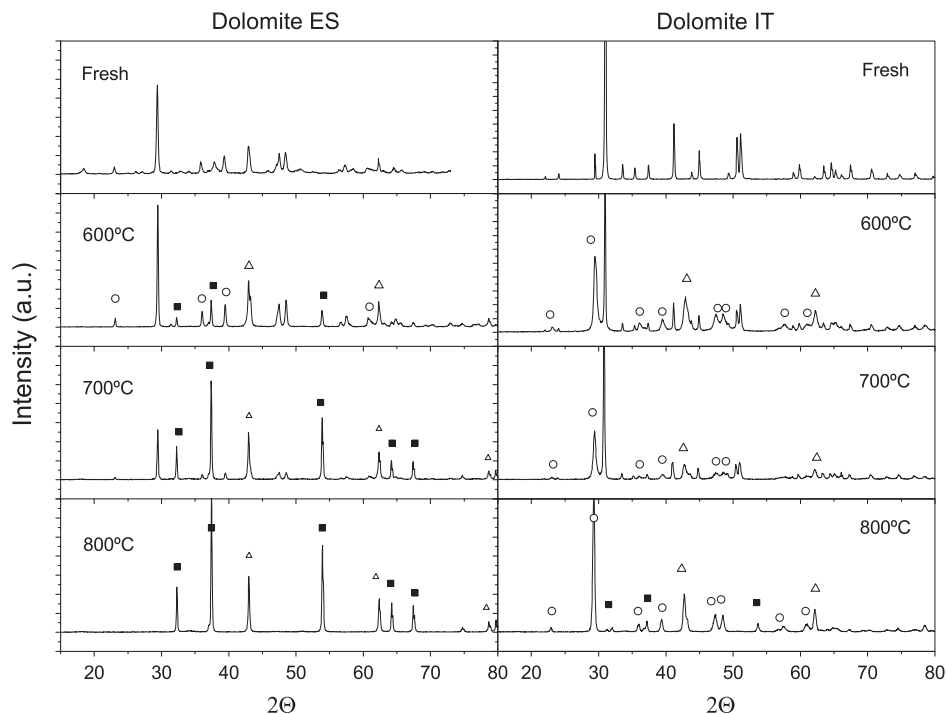


Fig. 5. XRD profiles for Dolomite samples, fresh and calcined at 600 °C, 700 °C and 800 °C. (Δ) MgO; (■) CaO; (○) CaCO₃.

3.2.1. Dry feed gas

Fig. 6 shows the results of the CO₂ dynamic capture tests for all the sorbents prepared at 600 °C. In these experiments the capture of CO₂ is identified by an increase in mass measured during the tests. As it can be seen in Fig. 6 only hydrotalcite samples showed a relevant increase in mass (due to CO₂ capture) in the temperature range of interest (300–500 °C), showed by the slope of the mass increase curve. Dolomite IT sample did not show any evidence of CO₂ capture in the range of interest while dolomite ES showed a slight affinity towards CO₂ in the 300–500 °C temperature range, as showed by the slope of the mass increase curve.

The mass increase curve observed for hydrotalcites suggested that CO₂ is being captured by both physical and chemical sorption mechanisms while in the case of dolomite ES the initial mass increase was probably due to the reaction of CO₂ with the CaO already available to form CaCO₃ and then physical sorption continued during the whole cooling process.

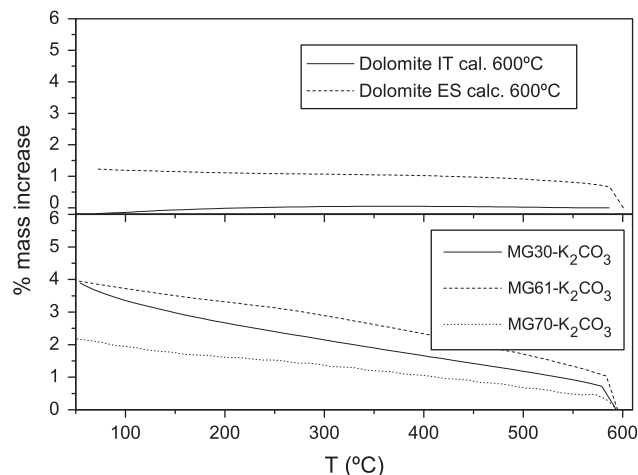


Fig. 6. Increase in mass due to CO₂ capture during cooling of all samples from 600 °C to room temperature at atmospheric pressure. Feed gas 15% CO₂/N₂.

3.2.2. Effect of low water contents in the feed gas

Under sorption enhanced water gas shift (SEWGS) conditions, a minimum steam to CO ratio of 1 is required to fully convert the CO present in the feed gas to CO₂ and H₂ but usually excess steam is used to avoid the occurrence of secondary non desired reactions, such as deproportionation or methanation. As the objective of the work presented in this paper is the selection of suitable materials to be used under water gas shift conditions, it is necessary to know the performance of the sorbents in presence of different amounts of steam. For these tests the three hydrotalcite samples precalcined at 600 °C, dolomites precalcined at 600 °C and dolomite IT precalcined at 800 °C were selected as the most promising sorbents according to the thermo-gravimetric results described early in this paper. Figs. 7 and 8 show the effect of the presence of low water contents in the performance of the dolomite and hydrotalcite samples respectively. As it can be observed in Figs. 7 and 8, the net mass increase obtained for all the materials when low contents of water (2.2% v/v H₂O) are added in the feed gas was higher than in the case of using dry gas suggesting a beneficial effect of the presence of water in the CO₂ capture process. These results are in agreement with different authors who have previously reported a positive effect of water in the performance of both types of sorbents, hydrotalcites [16,17,36] and dolomites [11,13]. Despite the common effect of water on both types of sorbents some differences can be identified between dolomites and hydrotalcites. While the positive effect of water is quite similar for both dolomite samples (Fig. 7), in the case of hydrotalcites (Fig. 8) the sample MG61-K₂CO₃ seemed to be slightly more selective to CO₂ than the other two. However, as part of the mass increase observed could be due to water adsorption, a more detailed study was performed under isothermal conditions and higher CO₂ and steam pressures which are presented later in this paper.

3.2.3. Effect of calcination temperature

As previously observed in X-Ray Diffraction patterns of hydrotalcite and dolomite samples showed in Figs. 3 and 5 respectively, calcination has a strong influence on sorbent composition and

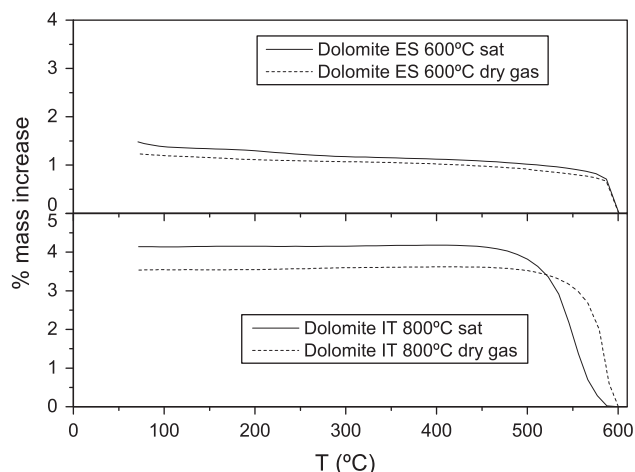


Fig. 7. Effect of low water content (2.2% v/v) on CO_2 uptake of Dolomite samples during cooling of the samples from 600 °C to room temperature in a CO_2/N_2 stream (15% CO_2) (dry gas) and 15% $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (sat) at atmospheric pressure.

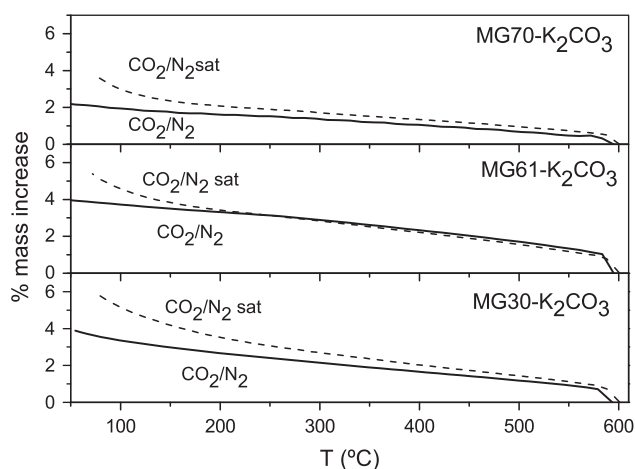


Fig. 8. Effect of low water content (2.2% v/v) on CO_2 uptake of three K-doped hydrotalcite samples during cooling of the samples from 600 °C to room temperature in a CO_2/N_2 stream (15% CO_2) and 15% $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (sat) at atmospheric pressure.

structure. N_2 isotherms at 77 K were performed to investigate the influence of calcination temperature on the textural properties of the materials. Specific surface area, pore volume and pore distribution were determined for as-supplied samples and samples calcined at temperatures in the range of 600–800 °C, depending on the material. Table 2 summarizes the results obtained.

As can be seen in Table 2, samples $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ and $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$ almost doubled their specific surface area (S_{BET}) when calcined above 600 °C, being this effect more noticeable for sample $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$. This behaviour suggested that the initial blockage of the pores of the structure caused by the presence of potassium carbonate in the samples was partially eliminated upon calcination due to the decomposition of the carbonates. In the case of sample $\text{MG30-K}_2\text{CO}_3$ the results obtained showed a decrease in surface area upon calcination which is a more usual behaviour for this type of materials although no clear correlation could be established between specific area and calcination temperature.

In the case of dolomite ES calcination at 800 °C reduces drastically its surface area while for dolomite IT the porosity was almost undetectable even for the fresh sample. These results are in disagreement with the increase in specific area and pore volume

Table 2

Effect of the calcination temperature on the textural properties of the sorbents.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{DR}} (\text{N}_2)$ (cc/g)	$V_{\text{DR}} (\text{CO}_2)$ (cc/g)
Dolomite as fresh	45	0.02	0.07
Dolomite as 800 °C	5	–	–
Dolomite IT fresh	–	–	–
Dolomite IT 800 °C	4	–	–
MG30 as-supplied	102	0.04	0.06
MG30 600 °C	77	0.03	0.06
MG30 700 °C	93	0.04	0.05
MG61 as-supplied	23	0.01	0.02
MG61 calc 600 °C	39	0.02	0.02
MG61 calc 700 °C	39	0.02	0.02
MG70 as-supplied	20	0.01	0.01
MG70 calc 600 °C	47	0.02	0.02
MG70 calc 700 °C	46	0.02	0.02

generally reported for dolomites upon partial calcination [37,38]. An explanation for this decrease in surface area might be the extreme calcination conditions used (temperature and time). Samples were kept at 800 °C for 4 h and during such period sintering might have been occurring causing a clear reduction in pore size and pore volume. This phenomenon has been reported to occur during calcination of calcium oxide [12,39].

Fig. 9 shows the mass increase curve obtained for the three hydrotalcite samples calcined at both 600 °C and 700 °C when tested under wet CO_2 feed gas conditions in the thermobalance.

As it can be observed in Fig. 9, the mass increase curve obtained for the sorbents prepared at 600 °C was slightly above the curve obtained for the sorbents prepared at 700 °C except in the case of the material $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$.

The higher CO_2 capture capacities observed for materials $\text{MG30-K}_2\text{CO}_3$ and $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ pre-calcined at 600 °C might be associated to the high Al- and K-Al species content of the samples already present or formed when they were calcined at 600 °C (see Fig. 3) [21]. Upon calcination at 700 °C the XRD pattern of these two materials showed the formation of spinel and potassium aluminium oxide hydrate, respectively. The presence of these phases and the reduction of the K-Al species could explain the lower CO_2 capture capacity observed for the samples calcined at 700 °C.

In the case of sample $\text{Mg70-K}_2\text{CO}_3$ the sorbent prepared at 700 °C provided better results than the sample calcined at 600 °C (see Fig. 9). A plausible explanation for this behaviour might be the higher magnesium content of this sample ($\text{Mg/Al} = 2.9$). According to literature, K-doped hydrotalcites with high Mg/Al ratio have showed very high CO_2 capture capacities in presence of high $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{CO_2} due to the formation of MgCO_3 [24]. However, as in our experiments the amount of water used was very low (2.2% v/v), the expected mass increase due to CO_2 capture as MgCO_3 was also very low. Detailed studies under isothermal conditions are being performed to investigate the role of the Mg/Al ratio and the influence of calcination temperature on the CO_2 capture capacities of this material.

In accordance with other authors [19,40] not clear relation could be established between CO_2 capture capacity and textural properties of hydrotalcites. As it can be seen in Table 2 no differences were observed in specific surface area and pore volume of hydrotalcite samples calcined at both 600 °C and 700 °C.

The thermo-gravimetric and XRD analysis results obtained for dolomite samples suggested that dolomite IT cannot be considered appropriate to prepare sorbents to be used in the SEWGS but dolomite ES will be studied in more detail in the calcination range of 300–500 °C prior to decide its suitability.

Based on the results obtained in the thermobalance hydrotalcite samples and specifically $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ pre-calcined at 600 °C were selected to continue the study.

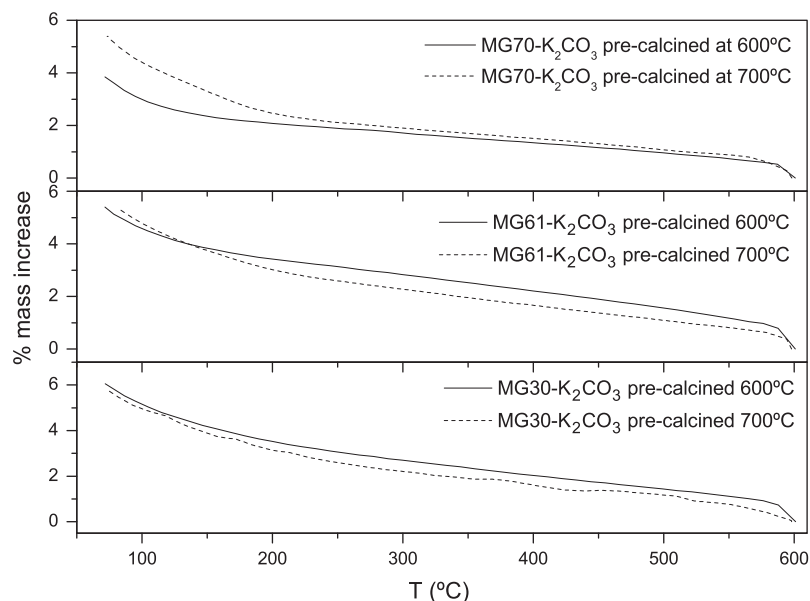


Fig. 9. Effect of calcination temperature on CO₂ uptake of hydrotalcite samples during cooling of the samples from 600 °C to room temperature in a CO₂/N₂/H₂O stream (15% CO₂, 1.7% H₂O, N₂ balance) at atmospheric pressure.

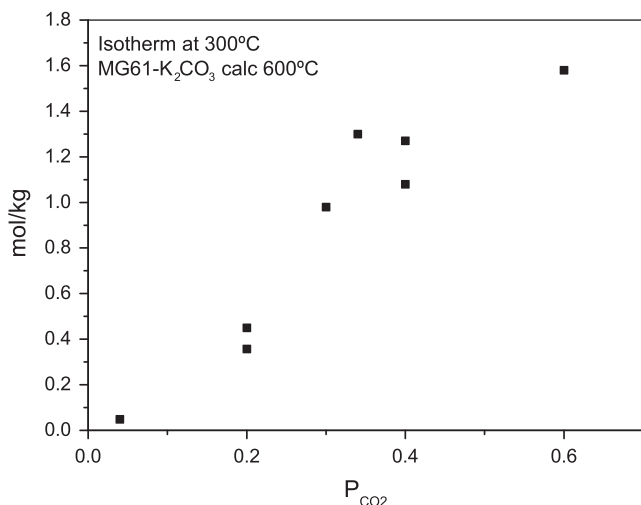


Fig. 10. Isotherm at 300 °C for material MG61-K₂CO₃. Feed gas 4% CO₂/N₂.

3.3. Isothermal tests

According to the CO₂ screening tests previously performed in the thermobalance, hydrotalcites precalcined at 600 °C and in special material MG61-K₂CO₃ seemed to fulfill the required characteristics to be used in the proposed sorption enhanced water gas shift membrane reactor (SEWGS_{MR}) process. Then, a series of tests was performed under isothermal conditions to evaluate the effect of several parameters such as system pressure, high water contents in the feed gas and cycling/regenerability efficiency on the CO₂ capture capacity of the sorbents. These tests have been carried out in a fixed bed reactor. An isothermal sorption temperature of 300 °C was chosen as the most adequate to be used in the proposed system in accordance with the best operating temperature showed by the sorbents, minimum required operating temperature of Pd membranes and minimum required operating temperature of the WGS catalyst previously studied [41].

3.3.1. Effect of system pressure

Many previous studies involving K-doped hydrotalcites have confirmed that CO₂ capture takes place by chemisorption of the CO₂ on the basic sites of the surface of the sorbent while the influence of the textural properties of the sorbents is not so clearly identified. In fact, great differences can be found in literature regarding equilibrium properties for chemisorption of CO₂ on potassium promoted hydrotalcites. For example the CO₂ chemisorption isotherms measured by Hufton et al. [17] and Ding and Alpay et al. [42] on samples of promoted hydrotalcite at 400 °C showed conformity with the Langmuir model in the CO₂ pressure range of 0–1 atm while Lee et al. [43,44] found that the isotherms obtained for a K-promoted hydrotalcite at 400 °C and 520 °C deviated from the Langmuir behaviour in the higher pressure region and underestimated the sorption capacity in the low-pressure region. In this work the influence of system pressure in the CO₂ capture capacity of material MG61-K₂CO₃ was studied for CO₂ partial pressures ranging from 0.04 bar to 0.6 bar which are expected to be the common range for the SEWGS membrane reactor process. Fig. 10 shows the isotherm obtained at 300 °C under dry CO₂ feed gas conditions.

The shape of the isotherm is almost linear for the whole range of CO₂ partial pressures tested deviating from the Langmuir isotherm even in the low-pressure region and the sorption capacities are much higher than those reported by above mentioned authors [17,42–44]. A CO₂ capture capacity as high as 1.6 mol/kg was obtained at P_{CO2} = 0.6 bar.

3.3.2. Effect of water content

As described before in this paper, it was observed a beneficial effect of the presence of water in the CO₂ capture process for the materials studied. In order to confirm this effect under realistic conditions, representative of a SEWGS process, a second series of experiments was performed in a fixed bed reactor at a carbon dioxide partial pressure of 0.34 bar and with water content in the feed gas in the range of 0–35% v/v. Fig. 11 shows the effect of steam partial pressure in the CO₂ capture capacity of the hydrotalcite samples prepared by calcination at 600 °C.

As showed in Fig. 11 the CO₂ capture capacity increased with increasing steam partial pressures reaching values as high as 9 mol/kg for sample MG61-K₂CO₃ in the first sorption–desorption

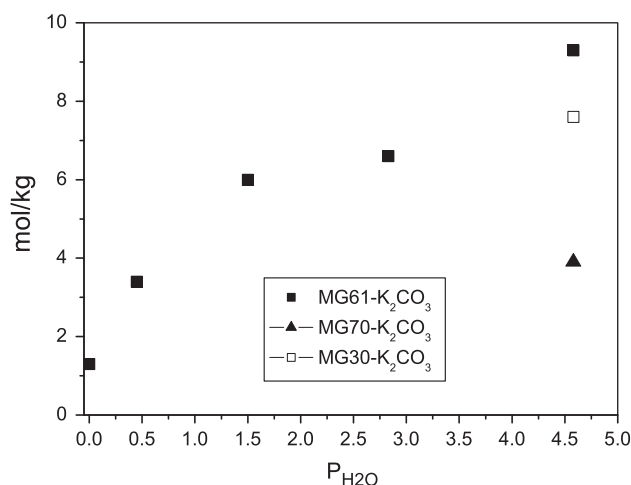


Fig. 11. Effect of steam partial pressure in CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite sorbents at 300 °C and $P_{\text{CO}_2} = 0.34$.

cycle. To our knowledge such high values have only been reported before for K₂CO₃ doped hydrotalcites under similar $P_{\text{H}_2\text{O}}$ but at much higher P_{CO_2} [29,45].

In a recent work we have investigated the mechanisms that might be involved in the CO₂ capture process of the hydrotalcites calcined at 600 °C under high $P_{\text{H}_2\text{O}}$. We found that the responsible of those high CO₂ capture capacities measured at high $P_{\text{H}_2\text{O}}$ might be the formation of MgCO₃ [30]. This finding suggested that those hydrotalcites with a high Mg/Al ratio should provide higher CO₂ capture capacities when tested in presence of high steam and CO₂ partial pressures.

However, according to the results showed in Fig. 11, the CO₂ capture capacities measured at $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.55$ bar for the samples prepared at 600 °C followed the order: Mg61 > Mg30 > Mg70. As these results are in disagreement with the behaviour observed in the thermobalance tests for the samples calcined at 700 °C (see Fig. 8) detailed tests are being carried out to investigate the influence of calcination temperature on the CO₂ capture capacity of these materials under realistic operating conditions.

3.3.3. Effect of cycles and regeneration method

Other two relevant issues that must be taken into account when selecting an adequate sorbent to be used in a SEWGS process are the cycling behaviour and the regenerability. A stable cycling behaviour and an easy (low energy consuming) regeneration method is desired. In general the use of two different approaches is reported in literature: depressurisation or thermal regeneration. In the case of the sorbents tested in this work the breakthrough curves obtained when dry CO₂ feed gas was used were very sharp (data not shown) indicating that the capture of CO₂ took place involving chemical adsorption. Then, it is expected that an effective regeneration of the sorbent will require thermal treatment besides depressurisation. In order to check the regenerability of the sorbents the efficiency of both approaches, depressurisation and thermal treatment, has been studied.

Fig. 12 shows the results obtained for material MG61-K₂CO₃ after three sorption–desorption cycles at $P = 1$ bar and 5 bar using both depressurisation and thermal regeneration at 500 °C as desorption process. As it can be observed, for the tests performed at atmospheric pressure and regeneration by heating at 500 °C, CO₂ capacity remained almost constant. However, for cycles performed at $P = 5$ bar, a noticeable loss of capacity is observed when depressurisation alone is used as regeneration method. Only when thermal regeneration is combined with depressurisation (after the 3rd cycle) the material is able to recover partially its capacity.

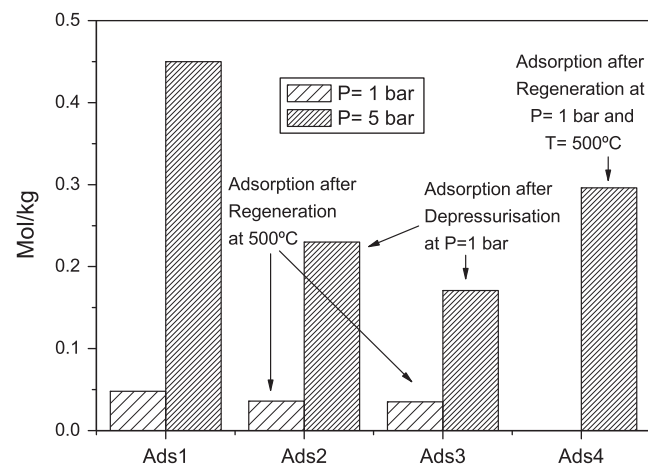


Fig. 12. Effect of regeneration method during sorption–desorption cycles in material MG61-K₂CO₃ at $P = 1$ bar and $P = 5$ bar. Adsorption temperature: 300 °C, desorption temperature: 500 °C.

This behaviour confirmed that CO₂ is captured by chemical sorption and the sorbent may loose up to one third of the capacity when putting in contact for the first time with CO₂. This fact has been already observed by several authors [42,46]. After the first sorption–desorption cycle the sorbent maintained its capacity for three cycles but a higher number of cycles is still necessary to confirm these results. Detailed studies on the optimisation of the regeneration process are being carried out before going to the membrane reactor.

4. Conclusions

Three commercial K₂CO₃-doped hydrotalcites and two natural dolomites have been studied as candidates to be used in a sorption enhanced water gas shift (SEWGS) membrane reactor applicable to the capture of CO₂ with production of H₂ in IGCC processes.

Ten sorbents were prepared by calcination of the as-supplied materials at temperatures in the range of 600–800 °C. Thermo gravimetric analysis showed that the three hydrotalcites provided adequate CO₂ capture capacities in the temperature range of 300–500 °C being material MG61-K₂CO₃ the most suitable. Only one of the dolomites studied in this work could be used as sorbent in the proposed system but a deeper study is required to improve its CO₂ capture capacity under the proposed operating conditions.

It was observed a beneficial effect of the presence of water in the CO₂ capture process for all sorbents. This effect was corroborated for the hydrotalcite samples when water contents were raised to up to 35% v/v providing CO₂ capture capacities as high as 9 mol/kg for the first sorption–desorption cycle. A positive effect of high CO₂ partial pressures was also observed and the combination of depressurisation and thermal regeneration at 500 °C resulted to be much more effective than depressurisation or heating alone.

According to the experimental results obtained up to now, material MG61-K₂CO₃ calcined at 600 °C has been selected as the most appropriate to be used in the SEWGS membrane reactor. Nevertheless, detailed studies are being carried out to investigate the influence of Mg/Al ratio and calcination temperature on the formation of MgCO₃ during the CO₂ capture process at high $P_{\text{H}_2\text{O}}$ as well as the optimisation of the regeneration process.

Acknowledgements

Authors wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation (CAPHIGAS Project-ENE2009-08002) and the European

Commission (FECUNDUS Project-RFCS-CT-2010-00009) for their financial support.

References

- [1] Van Selow ER, Cobden PD, Wright A, Van den Brink RW, Jansen D. Improved sorbent for the sorption-enhanced water–gas shift process. *Energy Procedia* 2011;4:1090–5.
- [2] Augustine AS, Ma YH, Kazantzis N. High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water–gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5350–60.
- [3] Brunetti A, Barbieri G, Drioli E, Lee KH, Sea B, Lee DW. WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane. *Chem Eng Process* 2007;46:119–26.
- [4] Crisculi A, Basile A, Drioli E. An analysis of the performance of membrane reactors for the water–gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catal Today* 2000;56:53–64.
- [5] Basile A, Chiappetta G, Tosti S, Violante V. Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water–gas shift membrane reactor. *Sep Purif Technol* 2001;25:549–71.
- [6] Peters TA, Stange M, Klette H, Bredesen R. High pressure performance of thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *J Memb Sci* 2008;316:119–27.
- [7] Boutikos P, Nikolakis V. A simulation study of the effect of operating and design parameters on the performance of a water gas shift membrane reactor. *J Memb Sci* 2010;350:378–86.
- [8] Sánchez JM, Barreiro M, Maroño M. Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor. *Biomass Bioenergy* 2011;35:5132–44.
- [9] Yong Z, Rodrigues E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Convers Manage* 2002;43:1865–76.
- [10] Samtani M, Dollimore D, Wilburn FW, Alexander K. Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide. *Thermochimica Acta* 2001;367:285–95.
- [11] Abbasian J, Khayyat H, Slimane RB. Development of highly durable and reactive regenerable Magnesium-based sorbents for CO₂ separation in coal gasification process. First technical report. US DOE, Contract No DE-FG26-03NT41798; June 2005.
- [12] Herce C, Stendardo S, Mecozzi R, Calabro A, Di Anuncio A. Experimental study on CO₂ capture with dolomite: the effect of sintering on uptake decay. In: Proceedings of the international conference on clean coal technologies. Zaragoza, Book of abstracts. Session: Carbonate cycling and solid sorbents I; 8–12 May 2011.
- [13] Hassanzadeh A, Abbasian J. Regenerable MgO-based sorbents for high temperatures CO₂ removal from syngas: 1 sorbent development, evaluation, and reaction modelling. *Fuel* 2010;89:1287–97.
- [14] Ding Y, Alpay E. High temperature recovery of CO₂ from flue gases using hydrotalcite adsorbent. *Trans Inst Chem Eng* 2001;79B:45–51.
- [15] Lee KB, Beaver MG, Caram HS, Sircar S. Reversible chemisorption of carbon dioxide: simultaneous production of fuel-cell grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas. *Adsorption* 2007;13:385–97.
- [16] Allam RJ, Chiang R, Hufton JR, Middleton P, Weist EL, White V. Development of the sorption enhanced water gas shift process. In: Thomas DC, Benson SM, editors. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations, Vol. 1. Elsevier; 2005. p. 227–56.
- [17] Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *Separations* 1999;45(2):248–56.
- [18] Iwan A, Lapkin A. Development of CO₂ adsorbents and reagents for sorption-enhanced methane steam reforming. In: proceedings international hydrogen energy congress and exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey; 13–15 July 2005.
- [19] Oliveira EL, Grande CA, Rodrigues AE. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Sep Purif Technol* 2008;62:137–47.
- [20] Ebner AD, Reynolds SP, Ritter J. Understanding the adsorption and desorption behaviour of CO₂ on a K-promoted hydrotalcite-like compound (HTLc) through nonequilibrium dynamic isotherms. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:6387–92.
- [21] Walspurger S, Boels L, Cobden PD, Elzinga GD, Haije WG, van den Brink RW. The crucial role of the K⁺–aluminium oxide interaction in K⁺-promoted alumina- and hydrotalcite-based materials for CO₂ sorption at high temperatures. *Chem Sus Chem* 2008;1:643–50.
- [22] Reynolds SP, Ebner AD, Ritter JA. Carbon dioxide capture from flue gas by pressure swing adsorption at high temperature using a K-promoted HTLc: effects of mass transfer on the process performance. *Environ Progr* 2006;25(4):334–42.
- [23] Lee KB, Verdooren A, Caram HS, Sircar S. Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate promoted hydrotalcite. *J Colloid Interf Sci* 2007;308:30–9.
- [24] Walspurger S, Cobden PD, Safonova OV, Yu Y, Anthony EJ. High CO storage capacity in alkali-promoted hydrotalcite based material: in situ detection of reversible formation of magnesium carbonate. *Chem – A Eur J* 2010;16:12694–700.
- [25] Maroño M, Sanchez JM, Ruiz E. Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr water gas shift catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:37–45.
- [26] Hudson MJ, Carlino S, Apperley DC. Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide. *J Mater Chem* 1995;5(2):323–9.
- [27] Stanimirova T, Piperov N, Petrova N, Kirov G. Thermal evolution of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites. *Clay Miner* 2004;39:177–91.
- [28] McKenzie AL, Fisher CT, Davis RJ. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites. *J Catal* 1992;138:547–61.
- [29] Walspurger S, Cobden PD, Haije WG, Westerwaal R, Elzinga GD, Safonova OV. In situ XRD detection of reversible dawsonite formation on alkali promoted alumina: a cheap sorbent for CO capture. *Eur J Inorg Chem* 2010:2461–4.
- [30] Maroño M et al. Influence of steam partial pressures in the CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes. *Int J Greenhouse Gas Control* 2013 (10.1016/j.jggc.2013.01.02).
- [31] Dennis JS, Hayhurst AN. The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chem Eng Sci* 1987;42:2361–71.
- [32] Otsuka R. Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis. *Thermochim Acta* 1990;165:281–96.
- [33] Stefaniak E, Bilinski B, Dobrowolski R, Staczcuk P, Wojcik J. The influence of preparation conditions on adsorption properties and porosimetry of dolomite-based sorbents. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2002;208:337–45.
- [34] Hashimoto H, Komaki E, Hayashi U, Uematsu U. Partial decomposition of dolomite in CO₂. *J Solid State Chem* 1980;33:181–8.
- [35] Cater ED, Buseck PR. Mechanism of decomposition of dolomite in the electron microscope. *Ultramicroscopy* 1985;18:241–52.
- [36] Ram Reddy MK, Xu ZP, Lu GQ(Max), Diniz de Costa JC. Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:2630–5.
- [37] Duffy A, Walker GM, Allen SJ. Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomites. *Chem Eng J* 2006;117:239–44.
- [38] Walker GM, Hansen L, Hanna J-A, Allen SJ. Kinetics of reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Res* 2003;37:2081–9.
- [39] Fuertes AB, Alvarez D, Rubiera F, Pis JJ, Marban G. Surface area and pore size changes during sintering of calcium particles. *Chem Eng Commun* 1991;109:73–88.
- [40] Meis NAH, Bitter JH, de Jong KP. Support and size effects of activated hydrotalcites for pre-combustion CO₂ capture. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:1229–35.
- [41] Sánchez JM, Maroño M, Cillero D, Montenegro L, Ruiz E. Laboratory- and bench-scale studies of a sweet water–gas–shift catalyst for H₂ and CO₂ production in pre-combustion CO₂ capture. *Fuel* 2012;12:12–60 (JFUE-D-11-01641R1).
- [42] Ding Y, Alpay E. Equilibria and kinetics of high temperature CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chem Eng Sci* 2000;55:3461–74.
- [43] Lee KB, Beaver MG, Caram HS, Sircar S. Reversible chemisorption of carbon dioxide:simultaneous production of fuel-grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas. *Adsorption* 2007;13:385–97.
- [44] Lee KB, Verdooren A, Caram HS, Sircar S. Chemisorption of carbon dioxide on potassium-promoted hydrotalcite. *J Colloid Interf Sci* 2007;308:30–9.
- [45] Van Selow ER, Cobden PD, Verbraken PA, Hufton JR, Van den Brink RW. Carbon capture by sorption-enhanced water–gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:4184–93.
- [46] Hutson ND, Attwood BC. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption* 2008;14:781–9.

PUBLICACIÓN II

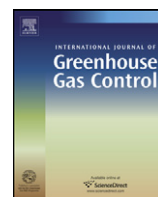
MARTA MAROÑO, YARIMA TORREIRO, LUIS GUTIÉRREZ. INFLUENCE OF STEAM PARTIAL PRESSURES IN THE CO₂ CAPTURE CAPACITY OF K-DOPED HYDROTALCITE-BASED SORBENTS FOR THEIR APPLICATION TO SEWGS PROCESSES. INTERNATIONAL JOURNAL OF GREENHOUSE GAS CONTROL (2013), 14:183-192.





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

International Journal of Greenhouse Gas Control

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijggcInfluence of steam partial pressures in the CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processesMarta Maroño^{a,*}, Yarima Torreiro^b, Luis Gutierrez^a^a Centre for Energy, Environmental and Technological Research (CIEMAT), Department of Energy, 28040 Madrid, Spain^b National Centre for Experimentation in Hydrogen Technologies and Fuel Cells (CNETHPC), 28045 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2012

Received in revised form 9 January 2013

Accepted 10 January 2013

Keywords:

K-promoted hydrotalcite-based
regenerable sorbents
Pre-combustion CO₂ capture
Sorption enhanced WGS reaction
Influence of steam

ABSTRACT

The performance of three different alkali-promoted hydrotalcite-based materials has been studied under conditions typical of sorption-enhanced WGS process to investigate the influence of steam partial pressure in the feed gas stream in the CO₂ capture mechanisms and system efficiency. The sorbents were prepared by calcination and a minimum temperature of 600 °C was required to guarantee that all CO₂ has been released from the structure. The presence of steam in the feed gas was found to be very beneficial for the capture process efficiency even at very low water content. In order to gain insight into the capture mechanisms involved in the CO₂ capture process, XRD analysis were performed and the results showed that under low steam contents in the feed gas formation of K-dawsonite takes place while under high steam contents (35% v/v) reconstruction of hydrotalcite structure and formation of some carbonates are detected and CO₂ capture values between 4 mol/kg and 9 mol/kg have been measured for the three sorbents when tested under isothermal conditions (300 °C) at P_{H₂O} = 4.5 bar and P_{CO₂} = 0.34 bar. Under these operating conditions formation of magnesium carbonate is suspected to occur although it could not be demonstrated.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of efficient and low energy consuming processes for CO₂ capture in IGCC processes is an issue of interest nowadays. One of the most promising technologies under investigation is the use of regenerable sorbents to capture CO₂ under the conditions of the water gas shift (WGS) reaction following the so called sorption-enhanced WGS process (SEWGS). This approach combines a high temperature WGS catalyst and a CO₂ sorbent in the same reactor. Adequate sorbents are required to have high CO₂ capture capacity and selectivity towards CO₂ at temperatures in the range of 300–500 °C, adequate sorption–desorption kinetics (easy regenerable), mechanical strength and low cost (Yong and Rodrigues, 2002). Hydrotalcites and hydrotalcite-like materials fulfil most of these requisites and they are being studied as suitable candidates for their application under SEWGS conditions (Ding and Alpay, 2001; Van Selow et al., 2009a; Lee et al., 2007a).

Hydrotalcites are compounds that belong to a family of layered double hydroxide solids with the general stoichiometry M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂A^{m-}_{x/m}·yH₂O where the divalent ion is typically Mg²⁺, the trivalent ion is typically Al³⁺, and the anion (A) is Cl⁻, NO₃⁻ or CO₃²⁻. These materials are also known as “anionic clays” and

they can accommodate a large variety of di- and trivalent cations and form high surface area and dispersed mixed oxides by thermal decomposition. A very interesting feature is the so-called “memory effect” by which these materials can recover their original structure from the mixed oxides upon contact with water or aqueous solutions containing certain anions. This property provides key aspects for the successful application of hydrotalcite-like compounds as anions exchanges (Pavel et al., 2010) and catalyst support precursors (Rives, 2001). The mechanisms involved in the thermal decomposition and gas-phase reconstruction of Mg–Al hydrotalcites upon contact with water vapor have been studied at room temperature by several authors (Perez-Ramirez et al., 2007; Hibino and Tsunashima, 1998; Erickson et al., 2004; Rocha et al., 1999) but to our knowledge no specific studies of hydrotalcite reconstruction at high temperature can be found in literature.

In general, there is a wide agreement on the benefits of the presence of alkali promoters in the CO₂ capture capacities of hydrotalcite-based materials (Lee et al., 2007b; Oliveira et al., 2008; Ebner et al., 2006) but research is still ongoing to understand the role of the Al³⁺ and K⁺ cations content (Walspurger et al., 2008; Meis et al., 2010) or the influence of steam in the CO₂ capture mechanism (Ram Reddy et al., 2008), which is a requisite in the SEWGS process. The concept of SEWGS has already been demonstrated at bench scale by Van Selow et al. (2009b) using potassium promoted hydrotalcites at 400–450 °C and 25 bar under high CO₂ and steam pressure reaching CO₂ capture values as high as 1.6 mol/kg.

* Corresponding author.

E-mail address: marta.marono@ciemat.es (M. Maroño).

Table 1

Description of materials considered in this study.

Sample	Mg/Al ratio	K ₂ CO ₃ content	Pre-treatment
Puralox MG30 + K ₂ CO ₃	0.5	17 wt%	Two steps heating: 1 h at 250 °C followed by 24 h at 450 °C
Puralox MG61 + K ₂ CO ₃	2	20 wt%	Two steps heating: 1 h at 250 °C followed by 2 h at 400 °C
Puralox MG70 + K ₂ CO ₃ HT	3	20 wt%	Hydrated, not calcined

According to these authors those high CO₂ sorption capacity values are associated with the formation of MgCO₃ in the bulk of the material. Recently Walspurger et al. (2010) demonstrated the formation of MgCO₃ in potassium carbonate promoted hydrotalcites with high magnesium contents (Mg/Al = 2.9) where the presence of high CO₂ and steam pressures and magnesium content in the sample was crucial to guarantee those high CO₂ capture capacities.

In general, reported CO₂ capture capacities of K-promoted hydrotalcites under dry CO₂ gas conditions and/or low steam and CO₂ pressures are lower than those obtained at high CO₂/steam pressures as it is expected for this type of materials where CO₂ capture capacity increased with increasing P_{CO₂} in the feed gas (Allam et al., 2005). However, the mechanisms by which the sorbents capture CO₂ under dry CO₂ gas conditions and/or low steam and CO₂ pressures are still being investigated. Ebner et al. (2006) studied the performance of a K-promoted hydrotalcite (Al/K = 1:1, Mg/Al = 0.75) in the temperature range of 250–500 °C and pressures up to 1.3 bar and obtained a maximum CO₂ working capacity of 0.55 mol/kg. They suggested a CO₂ capture mechanism which included a fast reversible reaction involving the fixation of CO₂ at the material surface followed by other two reversible reactions which involved the capture of CO₂ by forming Mg–K–Al carbonated species. Other authors who agreed with the mechanism proposed by Ebner et al. have reported maximum CO₂ capacities of 0.8 mol/kg obtained at 400 °C and P_{CO₂} > 0.2 bar (Lee et al., 2007a) or even as high as 1.4 mol/kg obtained at 400 °C and high pressure (28 bar) for a K-promoted hydrotalcite with Mg/Al ratio = 2.9 (Van Selow et al., 2009a).

Similar CO₂ capture capacities have been reported for potassium promoted hydrotalcite based materials tested in presence of steam although the effect of water and its role in the capture mechanism is still controversial. Thus, Ding and Alpay (2000) found that the presence of water enhanced the CO₂ capture capacity but this effect was independent of the water content and could be seen even at very low water concentrations. To them this fact suggested that the effect of the presence of water was to further activate adsorption sites, possibly maintaining the hydroxyl concentration on the surface or preventing poisoning through carbonate or coke deposition. This positive effect was also observed by Oliveira et al. (2008) who reported a maximum CO₂ capture capacity of 0.75 mol/kg at P_{CO₂} = 0.4 and T = 400 °C in presence of at least 16% of water. On the contrary, Ficiclar and Dogu (2006) found that CO₂ capacity of a hydrotalcite material decreased in presence of 20% water due to diffusion resistance of CO₂ to the active sites while Allam et al. (2005) and Hufton et al. (1999) did not see any differences in CO₂ capture capacity of the sorbents in presence of 15–18% of steam in the feed gas.

Under SEWGS conditions the sorbent is combined with a high temperature WGS catalyst and the presence of excess steam is required in order to guarantee the selective conversion of CO to CO₂ and H₂ avoiding the occurrence of non-desired secondary reactions such as methanation or deproportionation reactions (Xue et al., 1996). For high temperature WGS Fe–Cr based catalysts an optimum H₂O/CO ratio of 2 has been widely accepted although values as low as 1.6 have also been used at bench scale without the appearance of secondary reactions (Sánchez et al., 2012). These lower values would allow a reduction of the energetic costs of the process if it is applied at industrial scale. From the point of view of

minimising the steam requirements in the SEWGS process a sorbent with a high selectivity towards CO₂ in the presence of water is desired so only the required steam in the WGS reaction will be needed.

From the results described above it seems that there exists a critical CO₂/steam pressure which might be influencing the mechanism of capture of CO₂ on K-promoted hydrotalcites for their application to SEWGS process. At high CO₂ and steam pressures and P_{H₂O}/P_{CO₂} close to 1 the mechanism proposed in literature involves the formation of MgCO₃ although recently it has been reported that this is not desired for it causes the decrease of carbon capture rate over time (Van Selow et al., 2011). At low steam pressures the existence of a two-step process is the most generally accepted hypothesis: one fast reversible chemical reaction followed by other slow reversible reaction(s) where different carbonated species are involved but where the role of steam is still not clear.

In this work the thermal behaviour and CO₂ capture capacities of three potassium carbonate promoted hydrotalcite-based materials with different Mg/Al ratio and potassium content are studied. The effect of calcination temperature, process temperature, system pressure and water content in the feed gas are investigated in order to gain insight in the mechanism of CO₂ capture in the temperature range of 300–500 °C and steam pressures in the range of 0–4.55 bar. The best material in terms of CO₂ sorption capacity and selectivity to CO₂ in presence of water has been selected to be used in a SEWGS process.

2. Materials and methods

2.1. Sorbents

Three commercial K₂CO₃-doped hydrotalcite-based materials, supplied by Sasol, have been considered in this study. All samples were provided in pellets of 5 mm × 5 mm and have different Mg/Al ratios (between 0.5 and 3), K₂CO₃ content (17 wt% or 20 wt%) and different heating pre-treatment. Table 1 describes the main characteristics of each material.

2.2. Characterisation of the sorbents

Powder X-ray diffraction patterns were obtained using an X'Pert-MPD PHILIPS powder diffraction apparatus equipped with automatic divergence slit using Cu-Kα radiation. Qualitative analyses were done by comparison with entries from the ICDD (International Centre Diffraction Data) PDF2 2002 database and ICSD Database (Inorganic Crystal Structure Database 2011).

The morphology of samples was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using an S-2500 HITACHI equipment. The samples were dried overnight at 100 °C and sputter-coated with gold before performing the analysis.

The porous texture characterisation of all materials was assessed by physical gas adsorption, nitrogen and CO₂ adsorption at –196 and 0 °C respectively, in an Autosorb-6 apparatus (by Quantachrome Corp.). The samples were out gassed at 250 °C under vacuum for 4 h. Apparent BET surface area and micropore volume were calculated by fitting nitrogen adsorption data to BET and Dubinin–Radushkevich equations, respectively. Narrow micropore volume (pore size smaller than 0.7 nm)

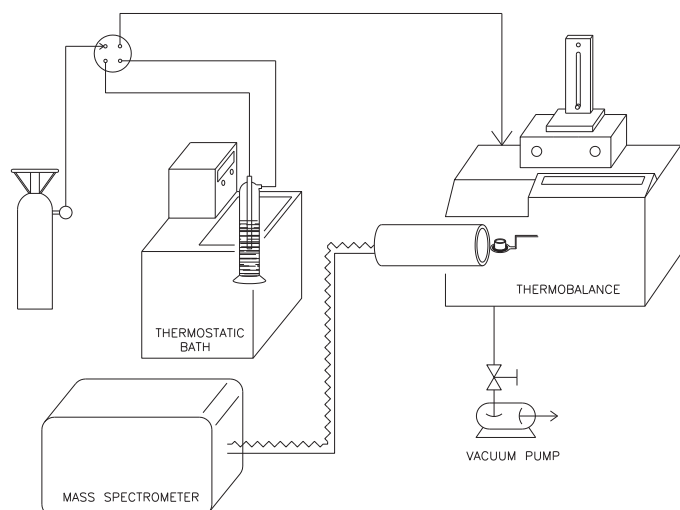


Fig. 1. Flow diagram of the saturation system designed to prepare the wet feed gas used in the screening CO_2 capture test carried out in the thermo balance.

was calculated from CO_2 adsorption at 0°C using the Dubinin–Radushkevich equation.

2.3. Experimental method

2.3.1. Thermo-gravimetric analysis

Thermo gravimetric analysis of as-supplied samples was performed in a thermobalance METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 $^\circ$. In each test approximately 50 mg of sample was placed in a platinum basket and heated in N_2 flow (100 ml/min) from room temperature to up to 900 – 1000°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Mass spectroscopy was performed with a Thermo Star TM GSD 301T and the results were analysed using the software Quadstar 422.

2.3.2. Preparation of sorbents

Calcination was the procedure used to prepare the sorbents and a calcination programme was designed based on the thermo gravimetric results obtained for all the materials studied. All samples were calcined at temperatures in the range of 500 – 700°C in air at chosen temperatures for 4 h and then kept in a dryer overnight.

2.3.3. CO_2 capture screening tests

A first series of screening tests was carried out in the thermobalance to investigate the performance of the different materials in presence of CO_2 in the range of temperatures of interest. In a typical run about 50 mg of sample was placed in a platinum basket, heated in N_2 (100 ml/min) up to 600°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and held at that temperature for 1 h. Then, the heater was shut off and the sample was cooled down to room temperature using a flow of 100 ml/min of CO_2/N_2 (15% CO_2). Fig. 1 shows a flow diagram of the equipment used to perform the screening tests. A saturation system consisting of a thermostatic bath with an impinger was designed to allow the stream of CO_2/N_2 to be saturated in water prior to enter the thermobalance. A two position manual valve allowed the change between dry and wet feed gas depending on the operating mode. Saturation temperature is held at 20°C so the amount of water fed in each test is around 1.7 mg/min. CO_2 capture tests were carried out under both dry and wet conditions.

2.3.4. CO_2 isothermal capture tests

Isothermal CO_2 capture experiments were carried out for all materials in the temperature range of interest, i.e. 300 – 500°C . A computerised Microactivity Pro Unit equipped with a fixed bed reactor was used and a piston pump was coupled to the system to

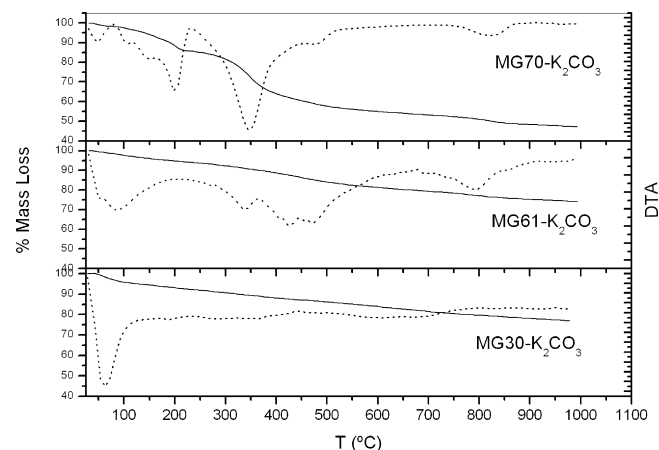


Fig. 2. Thermo-gravimetric analysis profiles for the materials considered in this work.

add water to the gas mixture. A detailed description of the system can be found somewhere else (Maroño et al., 2010).

All tests were performed using 10 g of sample and an adsorption temperature of 300°C and a desorption temperature of 500°C were used. A gas mixture of 4% CO_2/N_2 and different steam pressures (to up to 4.55 bar of steam) was used. The procedure followed in all tests was the same: first, the sample was out gassed in N_2 at 500°C for 1 h, then the reactor was cooled down to the adsorption temperature, i.e. 300°C and pressurised to the desired total pressure (1–15 bar). Adsorption capacity in mol CO_2/kg sorbent was used to evaluate the CO_2 capture capacity of the materials and this value was calculated from the breakthrough curves in the isothermal adsorption tests.

3. Results

3.1. Thermo gravimetric analysis

Thermal decomposition of hydrotalcite-based materials under atmospheric pressure follows a generally accepted pathway: in a first step, at temperatures below 150°C , a dehydration process causes the release of superficial and interlayered water. Then, at temperatures between 250°C and 400°C , simultaneously or consecutively, dehydroxilation and decarbonation processes take place releasing structural H_2O and CO_2 (Hudson et al., 1995; Roelofs et al., 2002). However, the exact temperatures at which this sequence of events takes place depends on several parameters such as the preparation method and composition (Mg/Al ratio, the presence of promoters) or the thermal treatment profile.

Fig. 2 shows the TG curves obtained for the three hydrotalcite samples under study in this work and Fig. 3 shows the corresponding X ray diffractogram. As expected, differences in calcination history of the materials have conditioned their weight loss profile. In the case of sample MG30- K_2CO_3 (heated at 250°C for 1 h and further heated at 450°C for 24 h) an initial weight loss is showed at temperatures below 100°C and then a continuous and smooth weight loss profile has been obtained. XRD profile for this material (Fig. 3a) showed that it has a very amorphous structure where it was possible to identify the presence of magnesium oxide (MgO) and gamma-alumina (Al_2O_3) (ICDD 98-009-9836) but the predominant phase is the oxide $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$, hindering the presence of other species such as carbonates or hydrates that are present in the material and whose slow decomposition might be responsible for the TGA profile observed.

Weight loss profile obtained for sample MG61- K_2CO_3 (see Fig. 2) suggested that CO_2 and H_2O might have been released during TG as

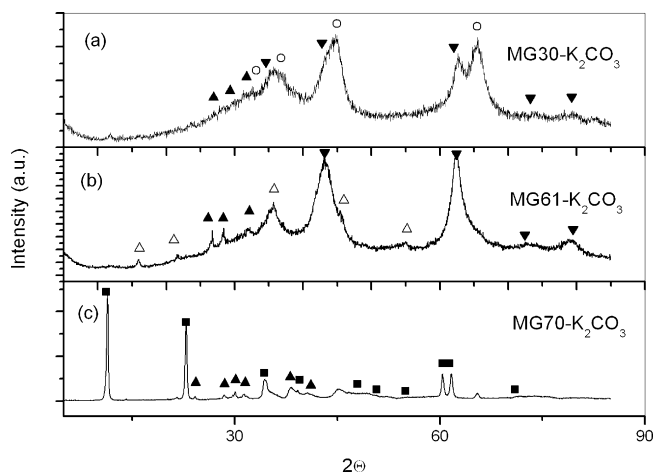


Fig. 3. XRD profiles of as-supplied hydrotalcite samples. (■), hydrotalcite; (Δ), K-dawsonite; (▼), MgO; (▲), $\text{KH}(\text{CO}_3)/\text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.5 \text{ H}_2\text{O}$; (○) Al_2O_3 .

confirmed by the weight loss steps observed at temperatures in the range of 300–600 °C. As this sample has been heated first at 250 °C for 1 h and then at 400 °C for 2 h (according to information provided by the supplier) the dehydroxilation and decarbonation steps might have been still incomplete so additional release of CO_2 and H_2O might be expected under TG conditions. XRD profile (Fig. 3b) shows the formation of MgO, K-dawsonite ($\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) and $\text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.5 \text{ H}_2\text{O}$. Finally, weight loss profile obtained for material MG70- K_2CO_3 (Fig. 2) approaches that of a typical pattern of the thermal decomposition of a potassium carbonate promoted hydrotalcite-based materials showing an initial weight loss at temperatures below 150 °C and other two between 150 °C and 400 °C which probably correspond to the dehydroxilation and decarbonation processes although in this last case weight loss continues to up to 600 °C. XRD pattern for this sample as supplied corresponds to that of a hydrotalcite material (Fig. 3c).

An additional weight loss at temperatures above 800–900 °C (see Fig. 2) can be observed for all samples which probably correspond to the decomposition of potassium carbonate and other carbonated species.

The weight loss showed by the materials in the temperature range of 300–600 °C during the thermo gravimetric test, suggested that it was due to the release of structural CO_2 and H_2O . In order to confirm this, a mass spectrometer was coupled during the thermo gravimetric analysis of the samples.

The CO_2 release profile for the three samples of hydrotalcite is showed in Fig. 4. At temperatures below 100 °C sample MG30- K_2CO_3 only showed a clear peak of CO_2 which probably corresponds to CO_2 adsorbed in the surface of the material. For the other two samples the release of CO_2 started at temperatures above 300 °C. Sample MG70- K_2CO_3 released CO_2 between 300 °C and 600 °C showing a maximum at 500 °C and reaching a plateau above 600 °C. Sample MG61- K_2CO_3 showed two clear peaks of CO_2 , one at 400 °C and another one at 560 °C reaching a plateau above 700 °C. The release of CO_2 above 300 °C can be associated to the loss of anions CO_3^{2-} from the decarbonation of the interlayer structure of the material and to the decomposition of the carbonates of K/Al and Mg/Al formed during the addition of K_2CO_3 and later thermal treatment, being very difficult to distinguish between one and another type (Walspurger et al., 2010). Finally, a clear peak can be observed (see Fig. 4) in the CO_2 -MS profile of the three samples at temperatures above 900 °C which corresponds to the release of CO_2 associated to the thermal decomposition of potassium carbonated species present in the samples.

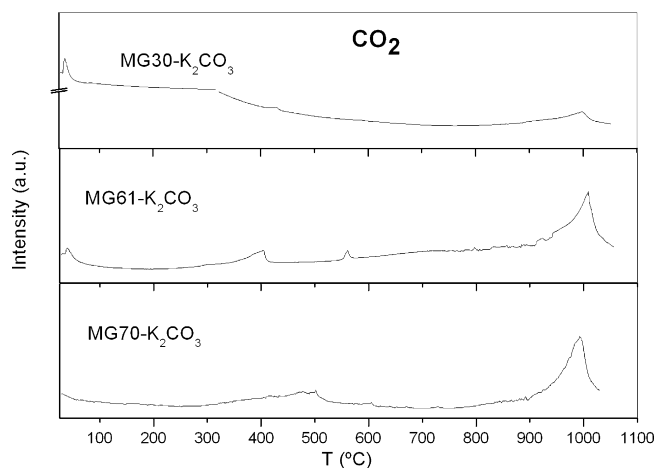


Fig. 4. CO_2 release profile in hydrotalcite samples during TG analysis.

According to the results obtained a pre-calcination temperature above 600 °C will guarantee that the interlayer CO_2 and H_2O have been released from the structure and the materials are ready to be effective in the CO_2 capture process.

3.2. First screening CO_2 capture tests

A first screening CO_2 sorption tests have been carried out for the three hydrotalcite samples pre-calcined at 600 °C under dry and wet CO_2 gas conditions in a thermobalance at atmospheric pressure (Fig. 5).

Fig. 5(a) shows the mass increase obtained for all samples when cooled down from 600 °C to room temperature using a feed gas mixture of 15% CO_2/N_2 . As can be seen, despite their differences in Mg/Al ratio and K_2CO_3 content, the curve profile is similar in all the cases: a continuous increase in mass as temperature decreases. The initial very strong increase in mass observed for all the materials suggested that a fast chemisorption of CO_2 took place as soon as the sorbents were put in contact with CO_2 for the first time. This behaviour has already been reported by other authors (Ding and Alpay, 2001).

According to the results showed in Fig. 5(a), material MG61- K_2CO_3 precalcined at 600 °C showed the best performance in the whole range of temperatures.

A second series of tests have been performed to study the CO_2 capture process under low water feed gas conditions. Fig. 5(b) showed the mass increase curves obtained for all materials when cooled them down from 600 °C to room temperature in a CO_2 feed gas stream saturated with water at 20 °C and atmospheric pressure (1.7% v/v steam). In comparison with results obtained under dry CO_2 feed gas conditions (Fig. 5a), even in presence of those low water contents a net positive effect can be observed in the mass increase curve for all materials, being this effect more noticeable for material MG30- K_2CO_3 . As part of this mass increase could be due to water adsorption a more detailed study of CO_2 capture under isothermal and wet gas conditions has been included later in this paper. Finally, the abrupt increase in mass observed at temperatures below 200 °C when wet feed gas is used is associated to the adsorption of superficial water.

In order to gain insight into the species which may be involved in the CO_2 capture process under dry CO_2 feed gas conditions, XRD analysis have been performed for all the samples before and after the CO_2 capture process. Fig. 6 shows the diffractograms obtained. XRD pattern of material MG30- K_2CO_3 (Fig. 6a, left column) shows a very amorphous structure where magnesium oxide and some carbonates (such as potassium carbonate which is present in the

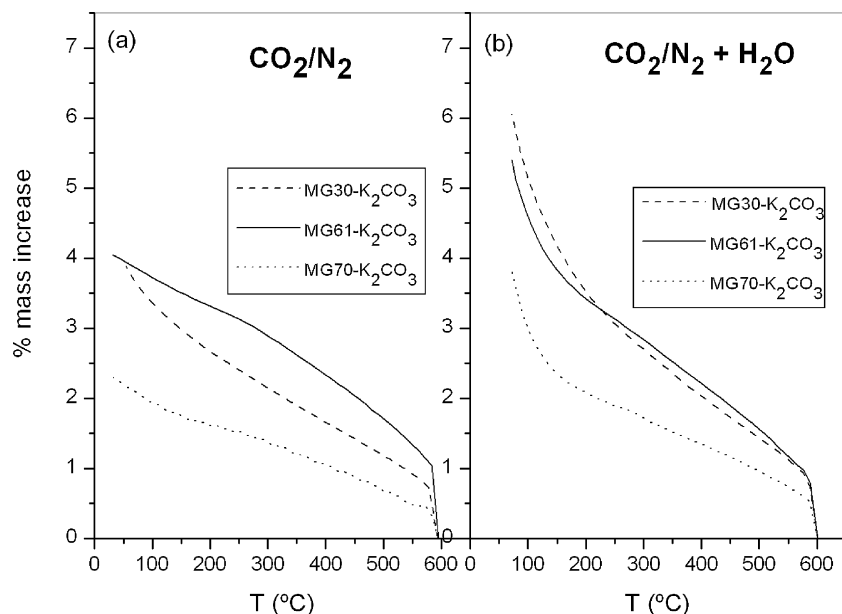


Fig. 5. Mass increase profile obtained for hydrotalcite samples during cooling down from 600 °C to room temperature at atmospheric pressure. Feed gas: (a) 15%CO₂/N₂ and (b) 15%CO₂/N₂ + 1.7% H₂O v/v.

sample) can be hardly identified. XRD patterns of samples MG61-K₂CO₃ and MG70-K₂CO₃ (Fig. 6c and e respectively, left column) are very similar. Both samples have the same K₂CO₃ content (20 wt%). The main difference between them is their Mg/Al ratio which is higher for sample MG70-K₂CO₃ providing a higher crystallinity to the material.

The diffractogram of the samples before the CO₂ capture process showed the presence of hydrated potassium carbonate (K₂CO₃ × 1.5 H₂O) (ICDD no. 11-0655) and K-dawsonite (K Al(CO₃)₂(OH)₂) (ICDD no. 21-0979) besides the MgO phase. Our results showed that during thermal decomposition of potassium carbonate promoted hydrotalcites a new phase, the K-dawsonite,

was formed and this phase was still present after calcination at 600 °C.

Fig. 7 shows the SEM photographs of the external surface of the three hydrotalcite samples after calcination at 600 °C. Some “agglomerates” in coalescence with some “worm-like” structures can be clearly observed except for material MG30 which amorphous nature may be hiding the presence of carbonated species. Although by EDX was not possible to confirm it, the worm-shaped structures observed in the SEM photographs can be associated to the presence of hydrated potassium carbonate.

After cooling down the three sorbents in a stream of 15%CO₂/N₂ the most remarkable effect was the modification of the

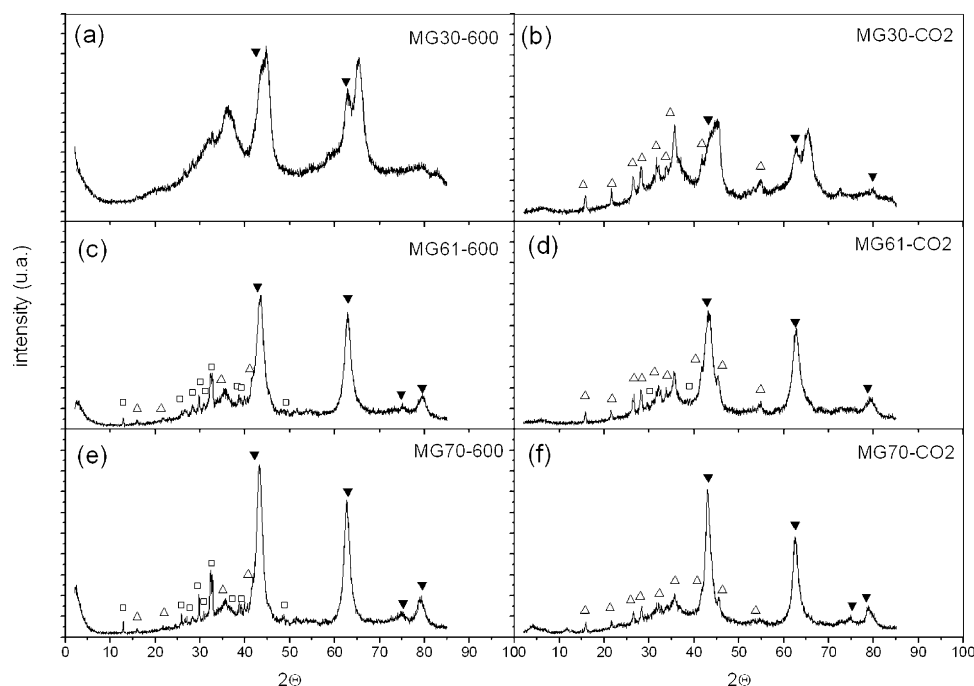


Fig. 6. X ray diffractograms of the three hydrotalcite samples calcined at 600 °C before (left) and after (right) CO₂ capture with CO₂/N₂ in the thermobalance. (□), potassium carbonate; (Δ), K-dawsonite; (▼), MgO.

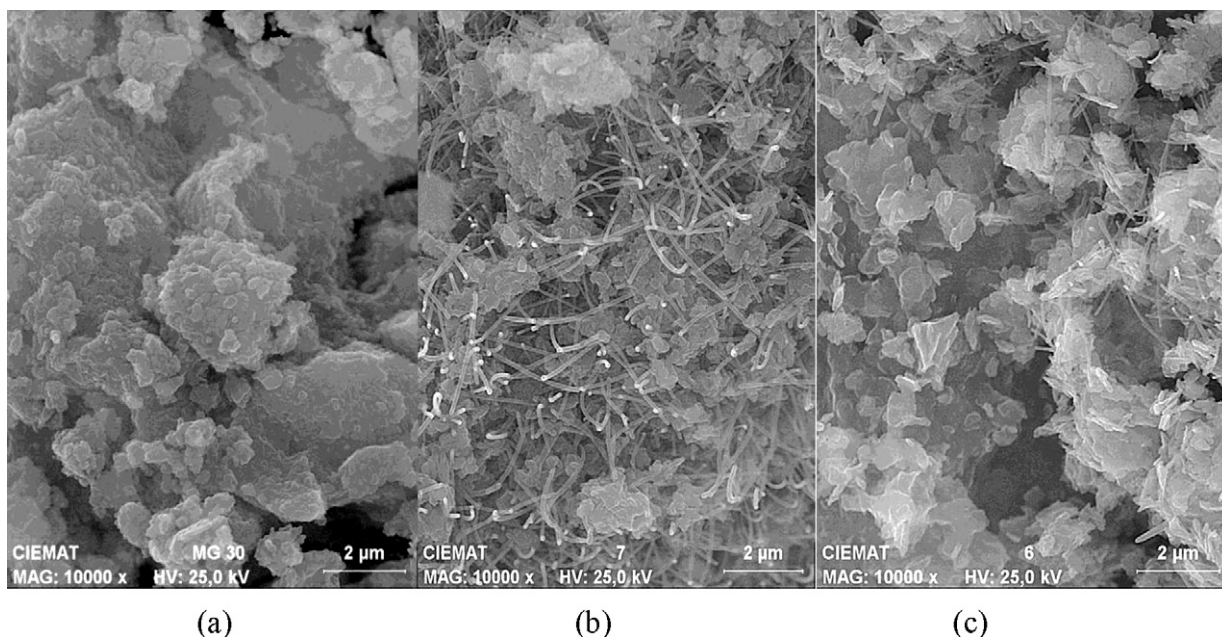


Fig. 7. SEM images of materials after calcination at 600 °C for 4 hours. (a) MG30-K₂CO₃, (b) MG61-K₂CO₃ and (c) MG70-K₂CO₃.

diffraction pattern in the carbonates peak region (positions 25–40° degrees) (see Fig. 6 right column). The characteristic peaks of K-dawsonite are clearly identified in the three samples while the hydrated carbonate phase is only slightly visible in the MG61-K₂CO₃ sample (Fig. 6d). These results showed that re-formation of K-dawsonite takes place in presence of CO₂. The formation of K-dawsonite has already been observed by Walspurger et al. in alkali-promoted alumina when heated at temperatures up to 300 °C but under relatively high pressure of an equimolar mixture of CO₂ and H₂O (Walspurger et al., 2010). The order followed by the sorbents studied in this work was MG61 > MG30 > MG70 suggesting that values of Al/K ratio approaching the theoretical value of 1 favours the formation of K-dawsonite under the operating conditions tested.

As the presence of hydrated potassium carbonate phase (worm-like structures) in the samples was more clearly observed for material MG61-K₂CO₃, this sample was analysed after the isothermal capture test with dry CO₂ at 300 °C and 1 bar by SEM in order to confirm the conversion of the carbonated phase into K-dawsonite. As showed in Fig. 8 the hydrated potassium carbonate typical needle-shaped structures have completely disappeared. By EDX analysis different phases can be identified: one enriched in Mg and Al which might correspond to the remained structure Mg-(Al)-Ox and another one with a similar content of K and Al which is coherent with the presence of K-dawsonite.

3.3. Isothermal capture of CO₂

According to the CO₂ screening tests performed in the thermobalance for all the materials studied in this work, sorbent MG61-K₂CO₃ seems to fulfil the required characteristics to be used in the proposed system. A series of tests has been done to study the effect of several parameters such as system pressure and water content under isothermal conditions. These tests have been carried out in a fixed bed reactor at 300 °C and 13 bar. An isothermal sorption temperature of 300 °C was chosen as the most adequate to be used in the proposed system. The procedure followed was the same for all the tests and has been described previously in the experimental method section of this paper. In our previous work

(Marono et al., 2012) the performance of these three hydrotalcite sorbents was studied under dry feed gas and isothermal conditions and a maximum CO₂ capture capacity of 1.6 mol/kg sorbent was obtained at 300 °C and a $P_{\text{CO}_2} = 0.6$ for material MG61-K₂CO₃. In this paper the effect of higher steam contents in the feed gas is explored.

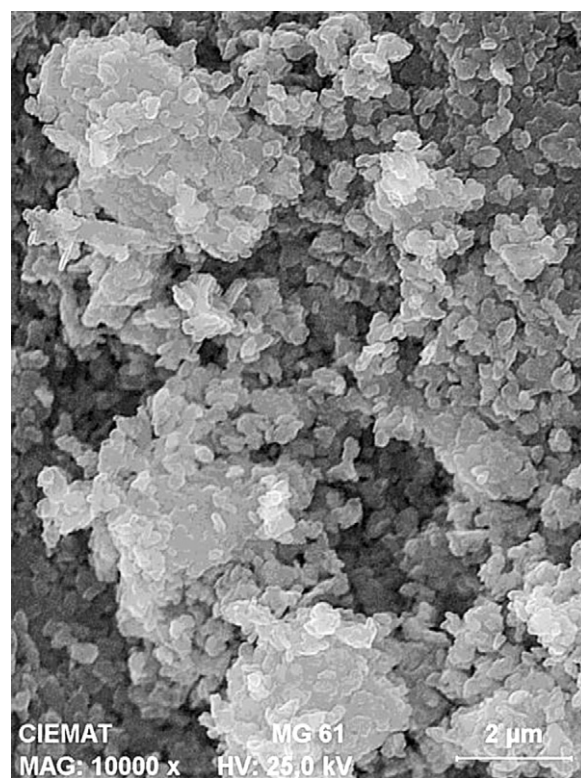


Fig. 8. SEM image of material MG61-K₂CO₃ after isothermal capture of CO₂ at 300 °C and 1 bar.

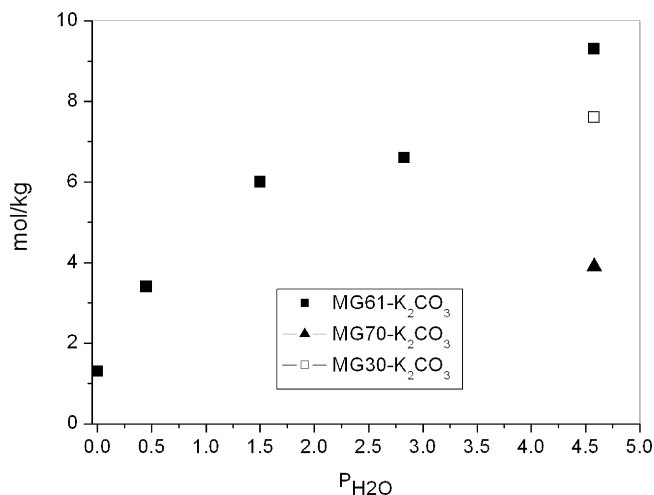


Fig. 9. Effect of partial pressure of steam in CO_2 capture capacity of hydrotalcites. Temperature = 300°C , $P_{\text{CO}_2} = 0.34$ bar.

3.4. Effect of steam partial pressure

The presence of high steam contents in the feed gas is a requisite if sorbents are going to be used under SEWGS conditions. In the preliminary tests performed in the thermobalance and showed in Fig. 5(b), a positive effect of the presence of low steam contents in the feed gas was observed for all sorbents. However, the amount of steam available during the WGS reaction is much higher so the behaviour of the sorbents must be studied under those wet conditions. In this section the effect of increasing steam partial pressures in the feed gas to up to 4.5 bar in the capture process was investigated and the results are showed in Fig. 9. According to the results obtained, the CO_2 capture capacity of the sorbents increased with increasing partial pressure of steam reaching values higher than 9 mol/kg at $P_{\text{H}_2\text{O}}$ of 4.5 bar for the sorbent $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$.

As showed in Fig. 9, the performance of the three hydrotalcite samples at $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.5$ bar and $P_{\text{CO}_2} = 0.34$ bar resembles that obtained previously in the thermobalance (Fig. 5b) following the order $\text{MG61} > \text{MG30} > \text{MG70}$ confirming the positive effect of the presence of steam in the CO_2 capture process of these materials. Fig. 10 shows the breakthrough curves profiles obtained for the different hydrotalcite samples when wet feed gas was used. The breakthrough curve for material $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ under dry feed

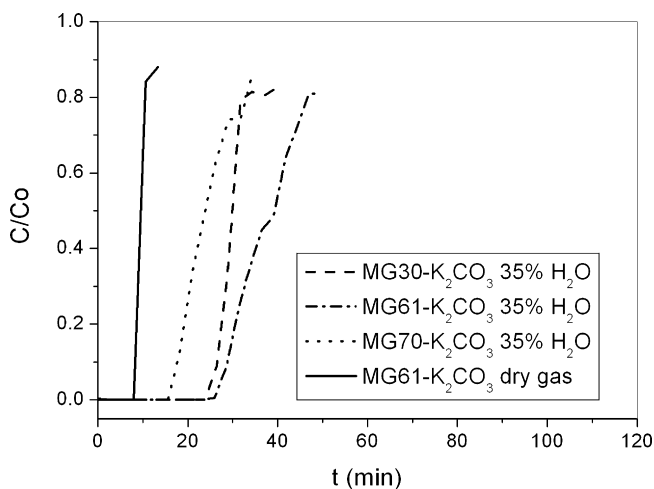


Fig. 10. Breakthrough curves for the three hydrotalcite sorbents in presence of steam. $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.5$ bar, $P_{\text{CO}_2} = 0.34$ bar, temperature = 300°C , $P = 13$ bar.

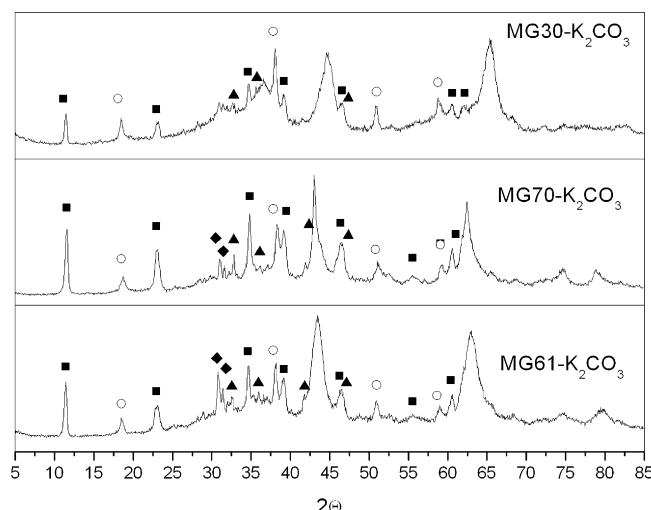


Fig. 11. Reconstruction of hydrotalcite structure in all materials after capturing CO_2 in presence of water. $P_{\text{CO}_2} = 0.34$ bar, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.5$ bar and carbonates formation (■), Hydrotalcite/Meixnerite: (○), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (▲), $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$: (◆), $\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \times 1.5 \text{H}_2\text{O}$.

gas has been added for comparison. As it can be observed in Fig. 10, breakthrough time for sorbents $\text{MG30-K}_2\text{CO}_3$ and $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ is similar but the shape of the curve is different. In the case of sorbent $\text{MG30-K}_2\text{CO}_3$ the curve breaks almost vertically which is typical of chemisorption processes while for sorbents $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ and $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$ the breakthrough curves showed a slightly pronounced slope in two steps in the case of material $\text{MG61-K}_2\text{CO}_3$ and in one step in the case of material $\text{MG70-K}_2\text{CO}_3$.

In order to explain these differences in behaviour, N_2 adsorption isotherms at 77 K were performed. Specific surface area, pore volume and pore distribution were determined for as-supplied samples and samples calcined at 600°C . According to the results obtained, all the samples are macro and meso-porous solids describing type II isotherms (data not showed). The S_{BET} values and pore volume obtained followed the order $\text{MG30} > \text{MG70} > \text{MG61}$ while the order obtained for CO_2 sorption capacity (see Fig. 10) was $\text{MG61} > \text{MG30} > \text{MG70}$ so not clear relation could be established between textural properties of the sorbents and their CO_2 capture capacity, in agreement with previous studies reported in literature (Oliveira et al., 2008; Meis et al., 2010).

On the other hand the presence of promoters in the sorbents has been reported to enhance the capture process by chemisorption (Walspurger et al., 2008) so depending on the species formed during calcination and the operating conditions (steam and CO_2 partial pressure) several capture mechanisms might be contributing to the CO_2 capture capacity of the sorbent.

In order to investigate the capture mechanisms involved in the capture capacity of the sorbents under the experimental conditions tested, the three hydrotalcite samples were analysed by XRD after the CO_2 capture experiments in presence of 35% v/v of water. Fig. 11 shows the results obtained. The most remarkable finding is that, as it can be observed in the diffractogram profiles, the characteristic peaks of hydrotalcite, meixnerite and brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) structures are clearly identified for all the sorbents demonstrating that the “memory effect” concept applicable to this type of materials remains after calcination at 600°C providing an effective mechanism for CO_2 capture under the SEWGS process conditions. Another relevant result is the modification of the diffractogram profiles in the positions 25–35° which corresponds to the carbonates peak region. As showed in Fig. 11 the main phase identified in this peak zone of the diffractogram was the formation of potassium hydrogen

carbonate hydrate $K_4 H_2 (CO_3)_3 \times 1.5 H_2O$ (ICDD 20-0886) with a higher peak intensity for sample MG61. Although not clearly distinguished because of overlapping of peaks it was possible to detect the presence of $K_2Mg(CO_3)_2$ (Ref Code ICSD 98-003-1295) which is more clearly seen in sample MG70- K_2CO_3 probably due to its higher crystallinity.

4. Discussion

4.1. Thermal behaviour of sorbents

In the temperature range of interest in this work, between 300 °C and 600 °C, the three materials under study consisted of a mixture of oxides (MgO and Al_2O_3) and carbonates (K-dawsonite and hydrated potassium carbonate). K-dawsonite is a binary carbonate of K and Al which has been reported to be formed in presence of steam and CO_2 during the thermal treatment of alkali promoted alumina at temperatures below 300 °C (Walspurger et al., 2010). Although several authors claim that this compound decomposes at temperatures between 300 °C and 400 °C (Lei et al., 2011) in our work we have observed the presence of K-dawsonite after calcination of the samples at 600 °C as it has been confirmed by XRD patterns (Fig. 6 left). Only in the case of sample MG30- K_2CO_3 the identification of crystalline structures was very difficult due to its amorphous structure so the results obtained by XRD cannot be considered conclusive.

Mass spectrometry profiles of CO_2 obtained for samples MG61- K_2CO_3 and MG70- K_2CO_3 under TGA (Fig. 4) suggested that, in the temperature range of 300–600 °C, the samples followed a thermal decomposition pathway very similar to that proposed by Huggins and Green for dawsonite (Huggins and Green, 1973). According to these authors, dawsonite thermally decomposes in two steps, one very fast between 300 °C and 375 °C where all the hydroxyl water and two thirds of the CO_2 are rapidly given off and carbonates are formed, followed by another step, between 360 °C and 600 °C, where CO_2 is slowly evolved.

Admitting for K-dawsonite a similar thermal decomposition mechanism than for Dawsonite, K-dawsonite will decompose in two step reactions: first, at 300–375 °C the structure collapses releasing very fast all hydroxyl water and approximately 2/3 of the CO_2 . Then, the remaining CO_2 is slowly released between 350 °C and 650 °C. TG-MSD results presented before in this paper (Fig. 4) confirmed that in our case the release of CO_2 continues until 600 °C or even higher temperatures. This release of CO_2 at high temperatures has also been observed by Bera et al. (2000) when studying the thermal decomposition of hydrotalcites. This behaviour might explain the increase in the presence of hydrated potassium carbonate observed in our samples as the K-dawsonite phase started to decompose at temperatures higher than 400 °C in the MG70- K_2CO_3 sample and as high as 600 °C in the MG61- K_2CO_3 sample. As no additional water has been used during calcination it seems reasonable to assume that some rearrangement of the hydroxyl groups present in the structure are captured by potassium carbonate during destruction of the original hydrotalcite structure and depending on the alumina content of the sample its persistence is higher (MG70 and MG61 have the same K content). The preservation of CO_3 anions in the hydrotalcite structure at high temperatures has been demonstrated for samples with high Al content (Stanimirova et al., 2004) so the differences in thermal evolution found between samples MG61- K_2CO_3 and MG70- K_2CO_3 can be associated to differences in their Mg/Al ratio.

Thus, in order to prepare adequate sorbents for capturing CO_2 under SEWGS conditions, a minimum calcination temperature of 600 °C is required and depending on the Mg/Al ratio of the material this temperature might be even higher.

4.2. CO_2 capture mechanisms

The CO_2 capture tests performed in this study for three potassium-carbonate promoted hydrotalcite sorbents under dynamic and isothermal conditions have showed that the presence of a different amount of steam available during the CO_2 capture process has a strong influence in the capture process efficiency of the sorbents suggesting that different capture mechanisms might be taking place.

The first series of tests carried out in a thermobalance under dry and very low water content in the feed gas showed that reformation of K-dawsonite took place during cooling down of the samples from 600 °C to room temperature (see Fig. 6). In our previous work (Marono et al., 2012) these sorbents were tested under isothermal conditions and the highest CO_2 capture efficiency obtained at 300 °C under dry feed gas conditions has been 1.6 mol/kg for material MG61- K_2CO_3 pre-calcined at 600 °C. This value is comparable to the highest values published by other authors studying this type of sorbents under similar operating conditions as previously referred in this paper. The breakthrough curve obtained for this sorbent has been included in Fig. 10 for comparison and as it can be seen, it is almost vertical (see Fig. 10) evolving slowly at the end of the sorption process until the feed gas composition was reached again. This behaviour is in agreement with the mechanism proposed by Ebner et al. (2006) who suggested that under dry feed gas conditions the capture mechanism of CO_2 included a fast reversible reaction which fixed CO_2 at the material surface followed by other two reversible reactions which involved the capture of CO_2 by forming Mg–K–Al carbonated species. In our case the fast process might correspond to the interaction between CO_2 and strong basic sites in the mixed oxide produced during the pre-treatment (easily accessible sites) which have been reported to be mainly oxygen anions (Meis et al., 2010; Shen et al., 1994) and the slow process is likely to correspond to the process of intercalation of CO_2 resulting in the re-formation of K-dawsonite.

As no or very low water content was added during the cooling process we must assume that during the slow phase of the capture process reorganisation of the water molecules still present in the material in form of hydrated potassium carbonate occurred at temperatures in the range of 600–300 °C. As no in situ XRD analyses could be performed it was not possible to determine the temperatures at which each process took place but it is reasonable to suppose that as the main phase present in samples pre-calcined at 600 °C was the hydrated potassium carbonate (intermediate phase in the thermal decomposition of K-dawsonite), during the cooling process the CO_2 was slowly being incorporated in the carbonates forming the K-dawsonite again as showed in the diffractogram in Fig. 6 right side.

However, when high steam content in the feed gas is added, the sorbents showed a clear enhancement of the CO_2 capture capacity (see Fig. 10). The three samples of hydrotalcite were tested under isothermal conditions at 300 °C and 13 bar ($P_{CO_2} = 0.34$) and, as showed in our results, when the amount of steam available in the reaction system was increased to up to 4.5 bar the CO_2 capture capacities of the sorbents increased dramatically reaching values as high as 9 mol/kg sorbent for material MG61- K_2CO_3 . The analysis by XRD of the samples (Fig. 11) after the capture tests revealed the presence of hydrotalcite structures in the three sorbents confirming that the “memory effect” concept applicable to this type of materials remains after calcination at 600 °C and provides an effective mechanism for CO_2 capture under the SEWGS process conditions. To our knowledge this is the first time that reconstruction of the hydrotalcite structure has been demonstrated at high temperatures (300 °C) for this type of sorbents.

Besides the hydrotalcite structure it was also possible to identify the presence of brucite ($Mg(OH)_2$) and meixnerite

($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \times 4.5 \text{ H}_2\text{O}$), a hydrotalcite analogue with OH^- groups as compensating anions in the interlayer instead of the original carbonates which formation has previously been reported for hydrotalcites when reconstructed from the oxides with water vapour or by immersion in decarbonated water (Roelofs et al., 2002; Abelló et al., 2005). The presence of these phases suggested that in our case a defect of CO_2 existed in the reaction media which limited the reconstruction of the structure of hydrotalcite and an optimum ratio $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ would be necessary to obtain a complete reconstruction.

The XRD analysis of the samples also showed the presence of potassium hydrogen carbonate hydrate $\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \times 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (ICDD 20-0886) with a higher peak intensity for sample MG61- K_2CO_3 providing an additional mechanism for capturing CO_2 . The relatively high content in potassium of both samples (20 wt%) and the presence of hydrated potassium carbonate in the sorbents before the capture tests (see Fig. 6 left) justifies the formation of this hydrated phase under the presence of high steam operating conditions. The formation of this phase has previously been reported by Lee et al. (2006) when studying the CO_2 capture capacities of alkali metal-based sorbents in presence of high H_2O concentrations. Although not clearly distinguished because of overlapping of peaks it was possible to detect the presence of $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ (ICDD 98-003-1295).

However, the species identified in the XRD patterns in Fig. 11 do not seem to clearly justify the rather high CO_2 capture capacities obtained, especially in the case of those values obtained when high steam partial pressures were used. Moreover, when weighting the samples after the capture tests, the total mass increase measured was in accordance with the amount of water consumed and the mass increase due to the new species formed and detected by XRD but it was lower than the theoretical value which would correspond to the CO_2 capture capacity measured. This suggested that some compounds highly capable to capture CO_2 under high steam partial pressures and CO_2 might be formed during the capture process but which might be desorbed or decomposed during the cooling and/or depressurisation process.

The most plausible explanation for this discrepancy between final sample weight and CO_2 captured is that during the capture process at high steam partial pressures magnesium carbonated species were formed (mostly MgCO_3) contributing to the high CO_2 capture capacity observed but they decomposed again during the depressurisation process of the samples (previous to XRD analysis), forming again magnesium oxide. As no in situ XRD analysis could be performed during our experiments we cannot corroborate this hypothesis.

However, during the XRD analysis of our samples after the capture process we identified the presence of MgO and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ phases (see Fig. 11) which in presence of CO_2 and H_2O under the conditions tested (300 °C and 13 bar) could have formed $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ as reported by Siriwardane and Stevens (2009). Moreover, in a recent work, Walspurger et al. (2010) demonstrated by in situ XRD analysis that under high CO_2 and steam partial pressures magnesium carbonate is formed in potassium carbonate doped hydrotalcite-based materials at 400 °C which completely decomposed when the samples were depressurised to atmospheric pressure in a N_2 stream.

In our experiments, the sorbents were tested at 300 °C and 13 bar and after saturation, the samples were depressurised in N_2 and cooled down before opening the reactor and sending the samples to XRD analysis. Walspurger et al. also reported that relatively high steam partial pressure may induce partial hydroxylation of MgO periclase phase forming magnesium hydroxide (brucite) which in presence of CO_2 seems to react to give magnesium carbonate, being this process more favourable than the dehydration of magnesium hydroxide to periclase (MgO at high working pressures ($P = 10$ bar)).

Assuming for our materials a similar behaviour of those reported by Walspurger et al. we suggest that MgCO_3 could be formed in our experiments, carried out at 300 °C and 13 bar. At high steam partial pressure and under those conditions $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , CO_2 and H_2O coexisted justifying the high CO_2 capture values obtained. When the samples were depressurised and cooled in N_2 decomposition of MgCO_3 to MgO took place and only $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO could be detected by XRD as showed in Fig. 11.

5. Conclusions

The thermal behaviour and CO_2 capture capacities of three K-promoted hydrotalcite-based materials with different Mg/Al ratio and potassium carbonate content are studied. The effect of calcination temperature, process temperature, system pressure and water content in the feed gas has been investigated in order to gain insight in the mechanisms of CO_2 capture in the temperature range of 300–600 °C and steam partial pressures in the range of 0–4.55 bar. Thermo-gravimetric analysis of the samples revealed that a pre-calcination temperature above 500 °C guaranteed that the interlayer CO_2 and H_2O have been released from the structure and the materials were ready to be effective in the CO_2 capture process. Dynamic and isothermal CO_2 capture tests performed under dry and wet feed gas conditions showed that the presence of different amounts of steam during the CO_2 capture process has a strong influence in the capture process efficiency conditioning the capture mechanisms involved. Under dry and low water contents in the feed gas the main capture mechanism identified was the formation of K-dawsonite ($\text{KAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). However, when the amount of steam available in the reaction system was increased to up to 35% v/v ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.5$ bar) the CO_2 capture capacities of the sorbents increased drastically reaching values as high as 9 mol/kg sorbent for material MG61- K_2CO_3 . The responsible for these high capture values has been found to be the contribution of several processes: the reconstruction of the hydrotalcite structure which to our knowledge is the first time this mechanism is reported to have been observed in this type of materials at those high temperatures (300 °C), the hydration of potassium carbonate to form the hydrogen carbonate hydrate $\text{K}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 \times 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ and the formation of magnesium carbonate during the capture process conditions (300 °C and 13 bar).

According to our results, absolute values of P_{CO_2} and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and the ratio $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ play a crucial role in the CO_2 capture mechanisms and efficiencies of potassium promoted hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes.

Acknowledgements

Authors wish to thank the Ministry of Science and Technology of Spain for his financial support under the CAPHIGAS project (ENE-2009-08002) and the reviewers for their witty comments and suggestions which have contributed to improve the quality of this paper.

References

- Abelló, S., Medina, F., Tichit, D., Perez-Ramirez, J., Rodríguez, X., Suegras, J.E., Salagre, P., Cesteros, Y., 2005. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. *Applied Catalysis A: General* 281, 191–198.
- Allam, R.J., Chiang, R., Hufton, J.R., Middleton, P., Weist, E.L., White, V., 2005. Development of the sorption enhanced water gas shift process. In: Thomas, D.C., Benson, S.M. (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*. Elsevier Ltd., The Netherlands, pp. 227–256.
- Bera, P., Rajamathi, M., Hedge, M.S., Kamath, P.V., 2000. Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bulletin of Materials Science* 23 (2), 141–145.
- Ding, Y., Alpay, E., 2000. Equilibria and kinetics of high temperature CO_2 adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chemical Engineering Science* 55, 3461–3474.

- Ding, Y., Alpay, E., 2001. High temperature recovery of CO₂ from flue gases using hydrotalcite adsorbent. *Transactions of IChemE* 79 (Part B), 45–51.
- Ebner, A.D., Reynolds, S.P., Ritter, J., 2006. Understanding the adsorption and desorption behavior of CO₂ on a K-promoted hydrotalcite-like compound (HTLc) through nonequilibrium dynamic isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 6387–6392.
- Erickson, K.L., Bostrom, T.E., Frost, R.L., 2004. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters* 59 (2–3), 226–229.
- Ficilar, B., Dogu, T., 2006. Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. *Catalysis Today* 115, 274–278.
- Hibino, T., Tsunashima, A., 1998. Characterization of repeatedly reconstructed Mg–Al hydrotalcite-like compounds: gradual segregation of aluminium from the structure. *Chemistry of Materials* 10, 4055–4061.
- Hudson, M.J., Carlino, S., Apperley, D.C., 1995. Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide. *Journal of Materials Chemistry* 5 (2), 323–329.
- Huften, J.R., Mayorga, S., Sircar, S., 1999. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *Separations* 45, 248–256.
- Huggins, C.H., Green, T.E., 1973. Thermal decomposition of Dawsonite. *American Mineralogist* 58, 548–550.
- Lee, S.C., Choi, B.Y., Ryu, C.K., Ahn, Y.S., Lee, T.J., Kim, J.C., 2006. The effect of water on the activation and the CO₂ capture capacities of alkali metal-based sorbents. *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (3), 374–379.
- Lee, K.B., Beaver, M.G., Caram, H.S., Sircar, S., 2007a. Reversible chemisorption of carbon dioxide: simultaneous production of fuel-cell grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas. *Adsorption* 13, 385–397.
- Lee, K.B., Verdooren, A., Caram, H.S., Sircar, S., 2007b. Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite. *Journal of Colloid and Interface Science* 308, 30–39.
- Li, L., Li, Y., Wen, X., Wang, F., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Sun, Y., 2011. CO₂ capture over K₂CO₃/MgO/Al₂O₃ dry sorbent in a fluidized bed. *Energy and Fuels* 25, 3835–3842.
- Maroño, M., Torreira, Y., Montenegro, L., Sánchez, J.M., 2012. Lab-scale studies for regenerable sorbent selection for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes. In: *International Freiberg Conference, Special issue of Fuel*, IFC 2012.
- Maroño, M., Sanchez, J.M., Ruiz, E., 2010. Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr water gas shift catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 37–45.
- Meis, N.A.H., Bitter, J.H., de Jong, K.P., 2010. Support and size effects of activated hydrotalcites for precombustion CO₂ capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 1229–1235.
- Oliveira, E.L., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2008. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technologies* 62, 137–147.
- Pavel, O.D., Birjega, R., Angelescu, E., Zavoianu, R., Florea, M., Mitran, G., 2010. Modifications of the catalytic activity for cyanoethylation induced by the memory effect of Mg/Al modified hydrotalcites. *Revista de Chimie* 61 (4), 395–399.
- Perez-Ramirez, J., Abelló, S., Van der Pers, N.M., 2007. Memory effect of activated Mg–Al hydrotalcite, in situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction. *Chemistry – A European Journal* 13, 870–878.
- Ram Reddy, M.K., Xu, Z.P., Lu, G.Q., Diniz de Costa, J.C., 2008. Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 2630–2635.
- Rives, V., 2001. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science, New York.
- Rocha, J., Del Arco, M., Rives, V., Ulibarri, M.A., 1999. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry* 9, 2499–2503.
- Roelofs, J.C.A.A., Van Bokhoven, J.A., Van Dillen, A.J., Geus, J.W., De Jong, P.K., 2002. The thermal decomposition of Mg–Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of final structure. *Chemistry – A European Journal* 8 (24), 5571–5579.
- Sánchez, J.M., Maroño, M., Cillero, D., Montenegro, L., Ruiz, E., 2012. Laboratory- and bench-scale studies of a sweet water–gas-shift catalyst for H₂ and CO₂ production in pre-combustion CO₂ capture. *Fuel*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.060>.
- Shen, J.K., Yi, J.M.C., Dumesic, J.A., 1994. Synthesis and surface acid/base properties of magnesium–aluminium mixed oxides obtained from hydrotalcites. *Langmuir* 10, 3902–3908.
- Siriwardane, R.V., Stevens, R.W., 2009. Novel regenerable magnesium hydroxide sorbents for CO₂ capture at warm gas temperature. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (4), 2135–2141.
- Stanimirova, T.S., Piperov, N., Petrova, N., Kirov, G., 2004. Thermal evolution of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites. *Clay Minerals* 39, 177–191.
- Van Selow, E.R., Cobden, P.D., Verbraeken, P.A., Huften, J.R., van der Brink, R.W., 2009a. Carbon capture by sorption enhanced water gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 4184–4193.
- Van Selow, E.R., Cobden, P.D., van den Brink, R.W., Huften, J.R., Wright, A., 2009b. Performance of sorption-enhanced water–gas shift as a pre-combustion CO₂ capture technology. *Energy Procedia* 1, 689–696.
- Van Selow, E.R., Cobden, P.D., Wright, A.D., Van den Brink, R.W., Jansen, D., 2011. Improved sorbent for the sorption-enhanced water–gas shift process. *Energy Procedia* 4, 1090–1095.
- Walspurger, S., Boels, L., Cobden, P.D., Elzinga, G.D., Haije, W.G., van den Brink, R.W., 2008. The crucial role of the K⁺–aluminium oxide interaction in K⁺-promoted alumina- and hydrotalcite-based materials for CO₂ sorption at high temperatures. *ChemSusChem* 1, 643–650.
- Walspurger, S., Cobden, P.D., Safonova, O.V., Yu, Y., Anthony, E.J., 2010. High CO₂ storage capacity in alkali-promoted hydrotalcite based material: in situ detection of reversible formation of magnesium carbonate. *Chemistry – A European Journal* 16, 12694–12700.
- Xue, E., Okeeffe, M., Ross, J.R.H., 1996. Water gas shift conversion using a feed with low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. *Catalysis Today* 30, 107–118.
- Yong, Z., Rodrigues, E., 2002. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 43, 1865–1876.

PUBLICACIÓN III

MARTA MAROÑO, YARIMA TORREIRO, DOMINGO CILLERO, JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ.
EXPERIMENTAL STUDIES OF CO₂ CAPTURE BY A HYBRID CATALYST/ADSORBENT SYSTEM
APPLICABLE TO IGCC PROCESSES. APPLIED THERMAL ENGINEERING (2015), 74:28-35.





Experimental studies of CO₂ capture by a hybrid catalyst/adsorbent system applicable to IGCC processes



Marta Maroño*, Yarima Torreiro, Domingo Cillero, Jose Maria Sánchez

CIEMAT, Combustion and Gasification Division, Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 August 2013

Received in revised form

2 October 2013

Accepted 26 February 2014

Available online 12 March 2014

Keywords:

Hybrid systems

CO₂ capture

SEWGS reaction

Hydrotalcite sorbents

ABSTRACT

This paper presents experimental results about CO₂ capture in a hybrid adsorbent/catalyst system at both laboratory and bench scale. The proposed novel system consists of a homogeneous mixture of a K-doped hydrotalcite and a high temperature Fe–Cr WGS catalyst in a single reactor, which was selected in previous works. Tests were performed using simulated syngas compositions (CO, CO₂, H₂, N₂, H₂O) and simplified binary mixtures (N₂/CO and N₂/CO₂) at temperatures in the range of 300 °C–500 °C and pressures up to 15 bar. The effect of contact time, process temperature and feed gas composition in the CO₂ capture capacity of the sorbent was investigated and main results are presented. Moreover, the sorbent showed catalytic activity towards the WGS reaction which was highly dependent on process temperature. Details on the influence of temperature in the catalytic activity of the sorbent are also described in this paper. The influence of temperature and volume ratio adsorbent/catalyst (V_{ads}/V_{cat}) in the performance of the hybrid system proposed is discussed in terms of CO conversion and CO₂ capture capacity of the sorbent.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Some of the most promising technologies for the capture of CO₂ with H₂ production in gasification processes – as alternative to liquid amines and pressure swing adsorption (PSA) – include the use of regenerable sorbents in the so-called sorption enhanced water gas shift (SEWGS) reaction process [1]. The SEWGS approach combines a high temperature water gas shift (WGS) catalyst and a CO₂ sorbent in the same reactor. Industrial WGS processes require two reactors, one at high temperature (350–400 °C) and another one at low temperature (250 °C) to reach a final adequate composition of CO (<3%). The presence of the adsorbent with the catalyst allows the simultaneous occurrence of two processes in one single reactor at high temperature avoiding the need of a second reactor: the production of CO₂ + H₂ via the WGS reaction and the *in situ* removal of CO₂. If CO₂ is adsorbed as soon as it is produced, this removal of CO₂ causes a displacement of the WGS equilibrium to the products side, following the “Le Chatelier” principle. Suitable sorbents are required to have high CO₂ capture capacity and selectivity towards CO₂ at temperatures in the range of

300 °C–500 °C, adequate sorption-desorption kinetics (easy regenerable), mechanical strength and low cost [2]. Only a few types of materials are reported in the literature to approach the objectives: hydrotalcite-like materials and precursors of MgO. Hydrotalcites are materials that belong to a family of layered double hydroxide solids with the general stoichiometry $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{m-}_{x/m} \cdot yH_2O$. This type of materials has been studied as CO₂ adsorbents for pre-combustion processes at temperatures as high as 300 °C [3] and they have demonstrated to be suitable CO₂ sorbents at temperatures in the range of 300 °C–500 °C. Upon calcination at temperatures above 400 °C the original layered structure of hydrotalcite is destroyed forming the oxides (Mg(Al)O_x). The rearrangement of the structure after the release of inter-layered anions creates O²⁻–Mg²⁺ basic sites, with oxygen atoms located at edges and corners of the crystal planes. As the energy level of surface oxygen increases with decreasing coordination number, the energy gap between O²⁻ and CO₂ is reduced on a corner or an edge and the transfer of charge from O²⁻ and CO₂ is more likely to occur on calcined hydrotalcite than when oxygen is located in terraces, as for example in other oxides as pure MgO. The operating temperature window mentioned above favor the suitability of hydrotalcites for being used in processes such as the sorption enhanced water gas shift process [4–6] or the sorption enhanced methane steam reforming [7]. Recently special attention

* Corresponding author.

E-mail address: marta.marono@ciemat.es (M. Maroño).

is being paid to the role of potassium and other alkalis as promoters in the CO_2 capture capacity of hydrotalcites due to their ability to increase the concentration of adsorption sites on the surface of the $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}_x$ oxide structure [8–12].

Under SEWGS conditions the sorbent is combined with a high temperature WGS catalyst and the presence of excess steam is required in order to guarantee the selective conversion of CO to CO_2 and H_2 avoiding the occurrence of non-desired secondary reactions such as methanation or disproportionation reactions [13]. For high temperature WGS Fe–Cr based catalysts an optimum $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ ratio of 2 has been widely accepted although values as low as 1.6 have also been used at bench scale without the appearance of secondary reactions [14]. On the other hand, under conditions of WGS reaction (i.e. in presence of steam, temperatures $>300^\circ\text{C}$) hydrotalcite-based sorbents are known to consume water, by adsorbing it and/or in the CO_2 capture processes so for their application to SEWGS processes it seems necessary to increase the excess steam used. From the point of view of minimizing the steam requirements in the SEWGS process a sorbent with a high selectivity towards CO_2 in the presence of water is desired so only the required steam in the WGS reaction will be needed.

This paper presents experimental results about CO_2 capture tests under conditions of WGS reaction conducted by CIEMAT at laboratory and bench-scale using a hybrid system catalyst–adsorbent that consists of a K_2CO_3 doped hydrotalcite based sorbent and a high temperature WGS catalyst at temperatures in the range of 300°C – 500°C and pressures up to 15 bar. Independent processes seems to exist in the sorbent for the adsorptive and catalytic reactions involved in the conversion of CO and capture of CO_2 within the range of temperatures studied in this work, so the influence of process temperature and volume ratio $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}$ in the performance of the hybrid system proposed is discussed in terms of CO conversion and CO_2 capture capacity of the sorbent. Besides that, the advantages of the proposed hybrid system versus the performance of the catalyst and the sorbent separately are discussed in this paper.

2. Experimental

2.1. Test rigs

Two different experimental test rigs have been used in the work presented in this paper. First, the experiments carried out to study the sorbent and the hybrid system adsorbent–catalyst at laboratory scale were performed in a Microactivity Pro lab-scale Unit. It is an automatic and computerized laboratory rig which consists of a stainless steel tubular reactor of OD 9.2 mm and 300 mm long housed in a one single zone SS304 oven which is able to heat the reactor up to 700°C . Maximum operating gas flow rate is 4.5 NL/min and maximum operating pressure is 20 bar. Desired gas mixture is produced synthetically using mass flow controllers (Hi-Tech). Deionized water is metered by a piston pump (Gibson 307) and vaporized before entering the reactor.

Fig. 1 shows a diagram of the testing rig and a more detailed description of the reaction system can be found elsewhere [15].

The experiments carried out to test the hybrid system adsorbent–catalyst at bench scale were performed in a high temperature, high-pressure (HTHP) bench scale facility available at CIEMAT for sorbent and catalyst testing. The plant can treat up to $20\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ (at standard conditions, 298 K, 101 kPa) of a gas mixture simulating the composition of gasification gases. It is designed to operate at a maximum temperature of 700°C and a pressure of 30 bar. The reactor has a height of 1 m and an internal diameter of 80 mm and is housed inside a four zone furnace equipped with separate temperature controllers for each zone. The furnace can heat the reactor up to 700°C . Gas temperature was monitored at different heights along the reactor using 11 Type K thermocouples which allowed tracking of temperature gradients during reaction. Complete description of the rig can be found in Ref. [16].

For the WGS experiments presented in this work, the reactor was operated in fixed-bed, down-flow mode. In a typical run the reactor was pressurized to the operating pressure, and heated to the desired temperature under flow of nitrogen. When the desired

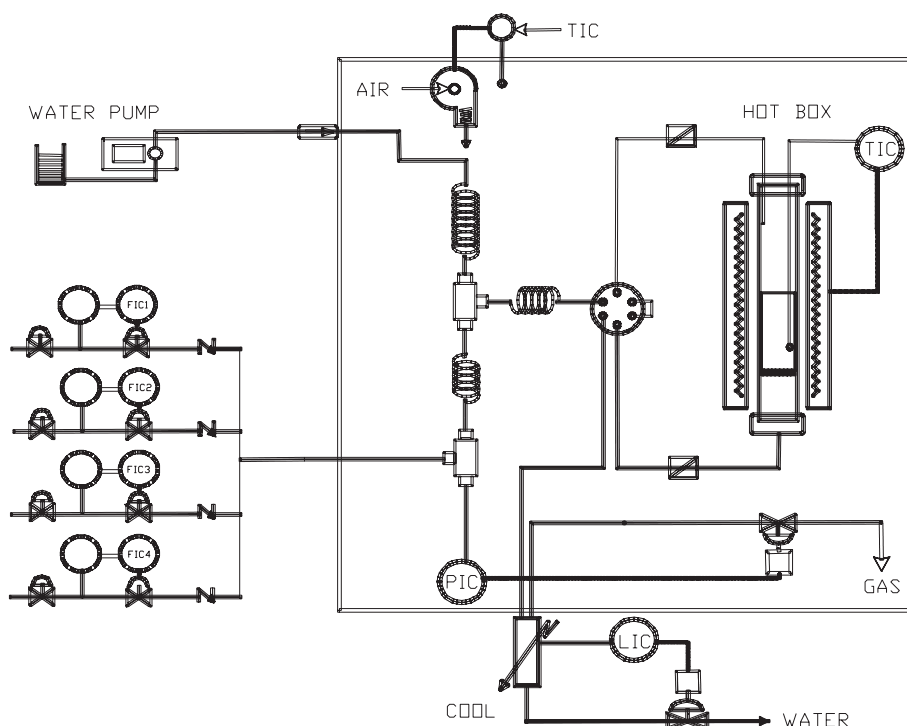


Fig. 1. Diagram of the laboratory-scale reaction system employed in this work.

temperature was attained, nitrogen flow was stopped, and simulated gasification gas flow was started.

For both series of studies, inlet gas and exit gas compositions are measured by gas chromatography using a CP4900 Varian gas chromatograph equipped with two columns, a Porapak PPQ and a molecular sieve column and with two thermal conductivity detectors.

2.2. Catalyst

The catalyst used in this work is a commercial Johnson Matthey Fe–Cr high temperature water gas shift catalyst that is being used in the 14 MWth pre-combustion CO₂ capture plant in Puertollano IGCC plant [17]. This catalyst was supplied in pellets of 6 × 3 mm and showed high catalytic activity towards the WGS reaction at temperatures higher than 350 °C [14]. 5 g of catalyst was used in each test.

2.3. Sorbent

The sorbent used in this work is a K-doped hydrotalcite material supplied by SASOL Germany Ltd which was selected in our previous work [18] as the most promising material to be used in the proposed hybrid system. It was supplied in pellets of 5 × 5 mm. The sorbent was prepared by calcination at 600 °C for 4 h. Both the catalyst and the sorbent were crushed and sieved between 1.6 and 2.3 mm to favor a homogeneous mixture in the reactor.

2.4. Sorption–desorption tests procedure

All the sorption–desorption tests performed at laboratory scale used a total amount of 10 g of solid (adsorbent alone or a mixture of adsorbent/catalyst). Testing procedure was as follows: first the samples were heated in N₂ at 500 °C for one hour before performing the sorption tests. Then, the reactor was cooled down and pressurized to the desired process temperature and pressure in a N₂ flow. The reactor was then bypassed and water, previously vaporized, was fed to the system. Then, N₂ flow was changed by the process gas flow and the wet gas mixture was allowed to enter the reactor. Sorption tests were performed at temperatures in the range of 300–400 °C using feed gas mixtures consisting of CO₂/N₂ and CO/N₂ depending on the experiment.

After saturation of the sorbent, the reactor was bypassed again and depressurized to atmospheric pressure and heating at 500 °C was performed to desorb the CO₂ and regenerate the sorbent. When the regeneration conditions were reached, the reactor was connected again and the desorbed species were measured by gas chromatography.

In the experiments performed at bench scale a total amount of solid of 2.2 kg was used and the procedure was the following: first the reactor with the mixture of adsorbent and catalyst was heated and maintained at 600 °C in a flow of N₂ for one hour. Then, temperature and pressure were adjusted to the process conditions. Water, previously vaporized, was fed to the system and feed gas flow was allowed to enter the reactor. After saturation of the sorbent, feed gas flow was substituted by N₂, pressure was decreased to atmospheric pressure and temperature was increased to up to 500 °C. In these tests no bypass of the reactor was possible so the exit composition profiles were measured continuously by gas chromatography.

Desorption was performed in all tests using N₂ at 500 °C and 1 bar. A complete cycle of sorption–desorption usually lasted 3–4 h.

2.5. Design of the hybrid system adsorbent/catalyst

The hybrid system adsorbent–catalyst consisted of the combination of both solids in the same reactor. In order to favor homogeneity in the reactor both the sorbent and the catalyst were crushed and sieved to a size between 1.6 and 2.3 mm. For the binary system adsorbent/catalyst, different volume ratios ($V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}$) were used in the tests, from only adsorbent to $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}} = 10$. This parameter must be defined very carefully to guarantee that complete conversion of CO takes place during the sorption step. In the experiments performed at bench scale both the adsorbent and the catalyst were used in their original size to minimize pressure drop in the reactor.

3. Results and discussion

3.1. Effect of space velocity on the performance of the sorbent

The hourly space velocity (SV, h^{−1}) represents the contact time between the solid and the gas and usually has a strong influence in the performance of surface processes such as catalytic or adsorptive reactions. In this work we studied at laboratory scale the influence of space velocity in the performance of the sorbent using values in the range of 400 and 1000 h^{−1} and the feed gas stream consisted of a mixture of 4%CO₂/N₂. All the tests were performed at high pressure and water contents ($P = 13$ bar and 50% v/v water) which have been reported to increase the CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite materials [19–21]. Fig. 2 shows the influence of space velocity on saturation time and total capture capacity of the sorbent used in this work.

In Fig. 2 a theoretical breakthrough time (t_0) has been calculated considering that all the MgO present in the material is transformed into MgCO₃ and only Mg were to take part in the sorption process. Assuming this hypothesis the results obtained in these tests showed that the sorbent used in this work (MG61-K₂CO₃) would have been using only about 30% of the total capacity and this capacity decreased with increasing space velocity. The effect is more noticeable at high space velocities suggesting that mass transfer limitations in the fixed bed can be occurring under those conditions. As the formation of MgCO₃ is a rather slow process it seems reasonable that higher space velocities, i.e. low contact times, resulted in lower capture capacities. Other flow configurations such as for example a fluidized bed reactor could probably provide an improved operation of the system.

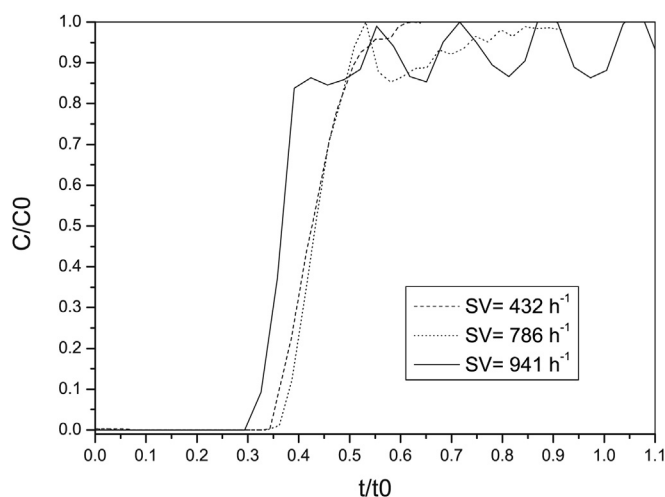


Fig. 2. Influence of space velocity on CO₂ capture capacity of the sorbent used in this work. $P = 13$ bar, Feed: 4%CO₂/N₂, $T = 300$ °C, 50 %v/v steam.

3.2. Performance of the sorbent in presence of simulated gasification gases

Usually, a WGS unit inlet gas composition consists of a mixture of CO, H₂ and CO₂ so in this work the performance of the sorbent in presence of a gas stream that simulated a real one such as that of oxygen blown gasifier at the WGS inlet Unit (i.e. ELCOGAS CO₂ capture pilot plant [17]) was investigated. For comparison a simplified gas composition with the same CO₂ content was also used:

Mixture A: 4%CO₂/N₂;

Mixture B: 55%CO; 4%CO₂; 20%H₂; N₂ balance.

The sorption tests were performed at 300 °C, 15 bar, 50% v/v steam and an hourly space velocity of 432 h⁻¹. Fig. 3 shows the breakthrough curves obtained for CO₂ for the two feed gas composition tested.

As it can be observed in Fig. 3, when only CO₂ is present in the feed gas (mixture A), the breakthrough of CO₂ is very smooth. However, when CO and H₂ were added to the feed gas mixture, as occurred in mixture B, the breakthrough of CO₂ started almost immediately. It is interesting to mention that as soon as the gas mixture entered the reactor, conversion of CO took place as corroborated by the increase in temperature observed. This suggested that the sorbent might be showing catalytic activity towards the water gas shift reaction under the conditions tested.

Due to the high CO content in the feed gas (55%) and the limited amount of sorbent (10 g) used in this test, the sorbent became saturated very soon and it was very difficult to demonstrate & follow the SEWGS process concept. This suggested that the use of a simplified feed gas mixture is more suitable for our laboratory scale tests.

3.3. Study of the catalytic activity of the sorbent towards the WGS reaction

Based on the results obtained before, the catalytic activity of the sorbent towards the WGS reaction was studied using a simplified gas mixture of 5%CO/N₂ in the temperature range of 250 °C–400 °C. Ten grams of sorbent were tested at 15 bar and using a 50% v/v of steam.

Fig. 4 shows the breakthrough curves obtained for CO and CO₂ at the different temperatures studied. As can be seen in Fig. 4 only at 350 °C and 400 °C simultaneous breakthrough of CO and CO₂ takes place and complete conversion of CO continues after the

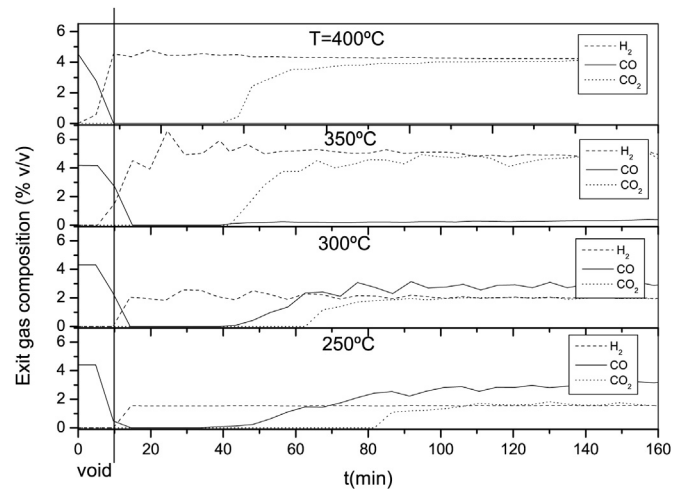


Fig. 4. CO and CO₂ breakthrough curves at different adsorption temperatures. $P = 15$ bar, feed gas composition: 5%CO/N₂, 50% steam.

breakthrough of CO₂. However, at temperatures lower than 350 °C, CO broke before CO₂ and the final CO conversion reached after the breakthrough of CO₂ was lower than 40%.

Fig. 5 shows the evolution of CO conversion with time for the different temperatures studied. As can be seen in Fig. 5, as process temperature increased, the conversion of CO increased due to the catalytic activity of the sorbent and the kinetics of the WGS reaction.

However, when looking at the CO₂ capture capacity of the sorbent, as expected, a decrease in the calculated values was observed as temperature increased.

According to the behavior observed it seems that depending on process temperature the catalytic and adsorptive processes that take place in this material might be opposite and independent. While high temperatures clearly favored the conversion of CO, they have a negative influence on CO₂ capture capacity of the sorbent. This finding suggests that a compromise is needed for selecting an adequate temperature if the sorbent is being used in a SEWGS process.

This material was able to provide a conversion of CO higher than 90% after breakthrough of CO₂ at temperatures higher than 350 °C.

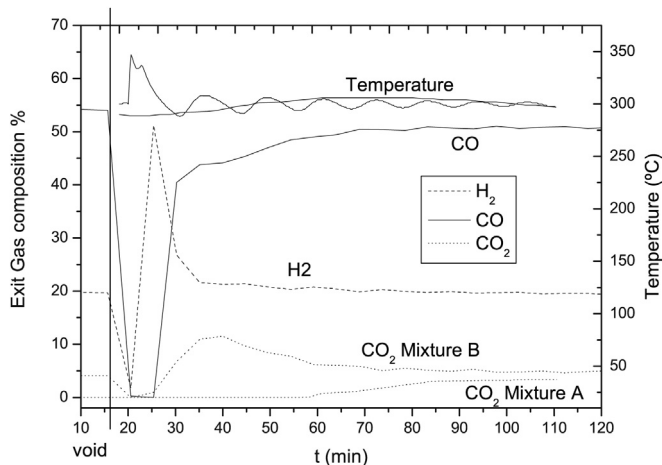


Fig. 3. Performance of the adsorbent under different feed gas compositions: feed gas A: 4%CO₂/N₂; feed gas B: 4%CO₂, 60%CO, 22%H₂, N₂ balance; $T = 300$ °C, $P = 15$ bar.

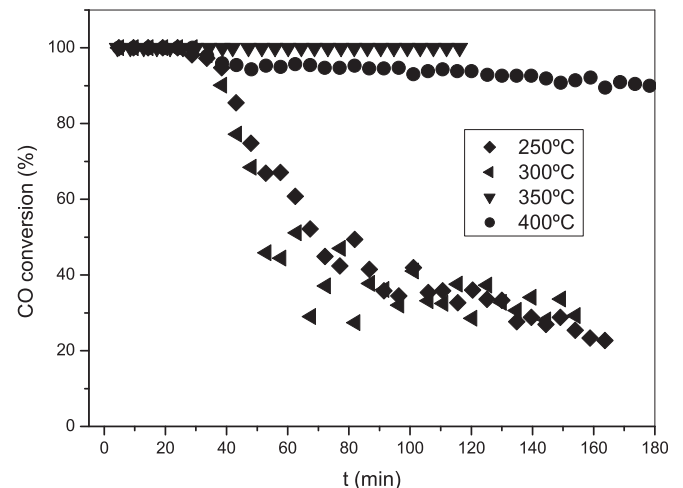


Fig. 5. Influence of sorption temperature on the catalytic activity of the sorbent towards the WGS reaction. $P = 15$ bar; feed: 5%CO/N₂; 50% v/v steam.

So, as a first attempt, temperatures higher than 350 °C can be considered adequate for using this adsorbent in the hybrid adsorbent/catalyst system.

3.4. Cyclic performance of the sorbent

As the process under study requires a stable cyclic behavior, the performance of the sorbent was studied at 300 °C and 350 °C doing up to four sorption-desorption cycles. Sorption steps were carried out at 15 bar using a feed gas which consisted of a mixture of 5%CO/N₂ and 50% v/v of steam and desorption steps were performed at 500 °C and 1 bar using N₂. Fig. 6 shows the breakthrough curves obtained for both experiments.

As it can be observed in Fig. 6, for the experiment performed at 350 °C, the catalytic activity of the sorbent started to decrease after the first sorption-desorption cycle from more than 90% to less than 50%. This behavior suggested that deactivation of the sorbent might be occurring due to consecutive cycles. However, for the experiment performed at 300 °C, the decrease in catalytic activity of the sorbent with cycles is less pronounced, reaching values of conversion of CO around 25%.

When looking at the CO₂ capture capacity of the sorbent, a similar behavior can be observed at both temperatures. Although, as expected, the sorbent showed a higher CO₂ capture capacity at 300 °C, only an initial loss in capture capacity around 20% was measured after the first sorption cycle at both temperatures and the CO₂ capture capacity remained constant for the other three adsorption cycles in both cases. In Fig. 6 it can also be observed that H₂ is partially adsorbed in the sorbent and this effect is more noticeable at 300 °C lowering the production of H₂.

3.5. Performance of the hybrid system adsorbent/catalyst at laboratory scale

As mentioned above in this paper, the hybrid system designed in this work consisted in a homogeneous mixture of adsorbent and catalyst, and for the tests performed at laboratory scale they were crushed and sieved to a common size between 1.6 and 2.3 mm. The advantages of combining a WGS catalyst and a high temperature CO₂ sorbent focus on the process intensification concept, concentrating in a single reactor both processes (reaction and adsorption) and on the enhancing effect that the presence of the adsorbent has on the catalytic activity of the catalyst.

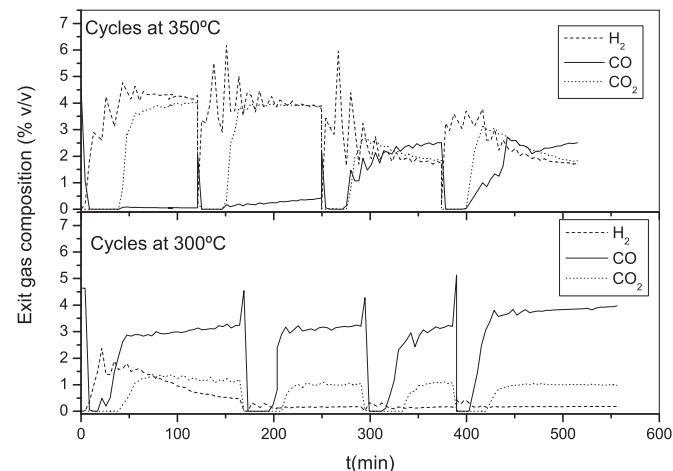


Fig. 6. Cyclic performance of the sorbent at 300 °C and 350 °C, $P = 15$ bar, 50% steam, feed gas composition: 5%CO/N₂.

One of the first operating parameters that must be defined for the hybrid system is process temperature. If we look at the individual performance of the catalyst and the sorbent under the proposed operating conditions we found that as reported in our previous work [14] the catalyst started to show catalytic activity towards the WGS reaction at temperatures higher than 300 °C and only at temperatures above 350 °C the conversion of CO can be considered significant. On the other hand, according to the results obtained in this work, the sorbent showed higher CO₂ sorption capacities at temperatures lower than 300 °C and catalytic activity towards the WGS reaction at temperatures higher than 350 °C. This behavior suggested that for the use of these two solids in the hybrid adsorbent/catalyst system proposed, process temperatures in the range of 300–350 °C would be suitable to be able to see the effect of the presence of the sorbent on the conversion of CO (sorption-enhanced reaction effect).

Another operating parameter that needs to be defined for the hybrid system is V_{ads}/V_{cat} , that is, the relative volume of adsorbent (ads) and catalyst (cat) in the solid mixture. The adsorbent-catalyst mixture used in the proposed hybrid system should contain enough catalyst to provide sufficient conversion of CO and enough adsorbent to capture as much CO₂ as possible at the selected process temperature. In our case we used two different volume ratios V_{ads}/V_{cat} (5 and 10) and we performed the tests at temperatures in the range of 300–350 °C using the same excess of steam.

Fig. 7 shows the effect of the volume ratio adsorbent catalyst (V_{ads}/V_{cat}) on the performance of the proposed hybrid system. All these tests were performed at 300 °C, 15 bar, water contents of 50% steam v/v and a feed gas mixture of 5%CO/N₂. The results obtained when only adsorbent is used (Fig. 7(a)) have been included for comparison. In this test, breakthrough of CO took place before the saturation of the sorbent and a final stable CO conversion of 32.5% was reached. When a $V_{ads}/V_{cat} = 5$ was used complete conversion of CO occurred even after the breakthrough of CO₂ (see Fig. 7(b)).

In order to investigate the minimum amount of catalyst required to obtain a simultaneous breakthrough of CO and CO₂ a volume ratio $V_{ads}/V_{cat} = 10$ was used. As can be seen in Fig. 7(c) complete conversion of CO was obtained even after the breakthrough of CO₂ so this value was considered adequate for the proposed hybrid system. Another advantage of using this high volume ratio V_{ads}/V_{cat} is that as more adsorbent is placed in the reactor the total amount of CO₂ that can be captured is also higher.

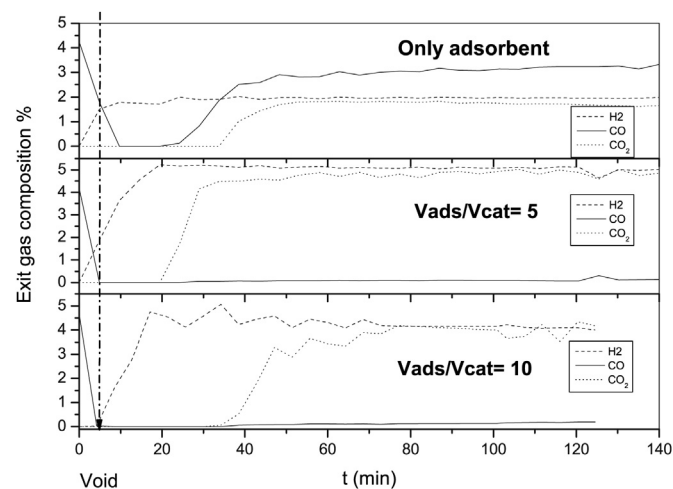


Fig. 7. Effect of the volume ratio adsorbent catalyst (V_{ads}/V_{cat}) on the performance of the hybrid system. (a) Only catalyst, (b) $V_{ads}/V_{cat} = 5$; (c) $V_{ads}/V_{cat} = 10$. Feed gas composition: 5%CO/N₂; temperature = 300 °C; $P = 15$ bar, 50% v/v steam.

Then, based on the results obtained for the first sorption-desorption cycle showed in Fig. 7, the cyclic behavior of the hybrid system catalyst/adsorbent with a $V_{ads}/V_{cat} = 10$ was studied in up to four sorption-desorption cycles. Adsorption was performed at 300 °C, 50% steam and 15 bar and desorption was carried out using N₂ at 500 °C and atmospheric pressure. Fig. 8 shows the results obtained. While for the first sorption step complete conversion of CO was obtained and breakthrough of CO and CO₂ took place simultaneously, for the following three sorption-desorption cycles CO broke always before the CO₂ providing a stable CO conversion of approximately 40%. If we compare this final stable catalytic activity with the catalytic activity showed by the catalyst and the sorbent individually under the same operating conditions it is interesting to note that it is approximately the sum of both contributions.

Table 1 summarizes the final stable CO conversion reached and CO₂ capture capacities obtained for the hybrid system sorbent/catalyst in comparison with the values obtained for the catalyst and the sorbent individually when tested under the same operating conditions (pressure, temperature and steam contents). The amount of CO₂ captured by unit of time was calculated from the breakthrough curves as the difference between the moles converted of CO and the number of moles of CO₂ in the exit gas stream at each time. The CO₂ capture capacity was calculated by integration of the number of moles of CO₂ captured until the exit gas contained 1% v/v CO₂. The conversion of CO was calculated according to Equation (1) as follows:

$$X_{CO} = ([CO]_i - [CO]_f) / [CO]_i \quad (1)$$

$[CO]_i$ = Molar concentration of CO in the feed gas in standard conditions (298 K, 101 kPa)

$[CO]_f$ = Molar concentration of CO in the exit gas stream in standard conditions (298 K, 101 kPa)

It is worth mentioning that at the working pressure used in these tests (15 bar) hydrogen was partially adsorbed in the solid during the sorption steps. This was corroborated by the appearance of a desorption peak during the desorption step (data not showed) which corresponded to desorption of H₂ and caused the low values of H₂ obtained.

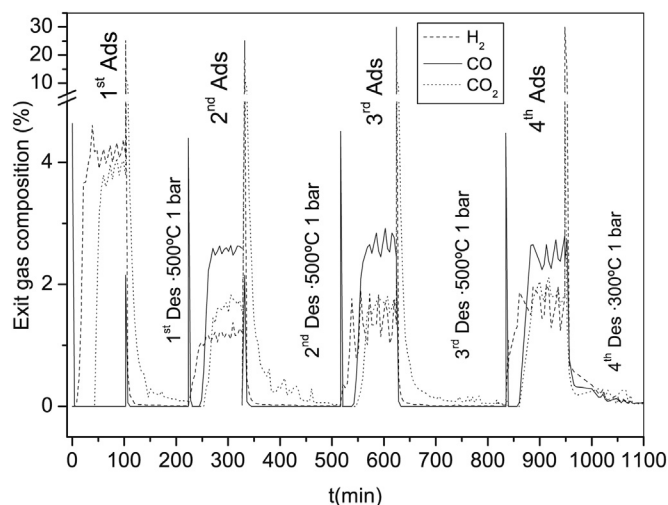


Fig. 8. Cyclic behavior of the binary system adsorbent/catalyst for a volume ratio $V_{ads}/V_{cat} = 10$. $P = 15$ bar, $T = 300$ °C, feed gas composition: 5%CO/N₂ + 50% steam.

Table 1

CO conversion and CO₂ capture capacity for different materials and system studied in this work: catalyst, adsorbent and the hybrid catalyst/adsorbent system proposed at different temperatures. $P = 15$ bar, Feed gas composition: 5%CO/N₂ + 50% steam.

Materials and hybrid system	250 °C		300 °C		350 °C		400 °C	
	X _{CO}	Mol/kg	X _{CO}	Mol/Kg	X _{CO}	Mol/kg	X _{CO}	Mol/kg
Catalyst	2.9	–	9.8	–	40	–	82	–
Adsorbent	25.7	1.19	32.5	0.99	98.8	0.88	100	0.77
Adsorbent (1st cycle)								
Adsorbent (4th cycle)			23	0.81	45	0.64		
Hybrid System			41.5	0.74				
$V_{ads}/V_{cat} = 10$ (4th cycle)								

As can be seen in Table 1 the adsorbent used in this work showed a net CO₂ capture capacity between 0.8 and 1.2 mol/kg for the first sorption cycle under the conditions tested losing approximately 20% of the net CO₂ capacity after the first cycle but maintaining this value for at least four cycles. A more drastic loss in catalytic activity occurred at both temperatures studied (300 and 350 °C) which after the fourth cycle resulted reduced in more than 50% for the test performed at 350 °C. While comparable conversion of CO was obtained for the adsorbent alone when tested at 350 °C and for the hybrid system adsorbent–catalyst when tested at 300 °C, the CO₂ capture capacity obtained for the hybrid system at 300 °C was higher than that obtained for the adsorbent alone at 350 °C.

3.6. Performance of the hybrid system adsorbent–catalyst at bench scale

Based on the results obtained at laboratory scale, the performance of the hybrid adsorbent–catalyst system with a $V_{ads}/V_{cat} = 10$ was tested at bench scale under similar operating conditions in order to investigate possible differences in the performance of the system during scaling-up of the SEWGS process.

For these tests a feed gas composition of 10%CO/N₂ + 50% v/v steam was used. The experiments were performed at 15 bar and 300 °C. Fig. 9 shows the breakthrough curves and temperature profiles obtained after three sorption-desorption cycles.

Fig. 9 shows a completely different adsorption profile to that obtained under isothermal conditions at laboratory scale. As it can be observed, simultaneous breakthrough of CO and CO₂ took place during the sorption step. This was due to the process temperatures reached during the sorption step under adiabatic conditions (between 350 °C and 400 °C) due to the exothermicity of the WGS reaction. During this step two exothermic peaks were observed: one due to the adsorption of water and another one due to the WGS reaction.

Besides that, desorption of H₂ and CO was observed during the regeneration of the sorbent at 500 °C confirming that both components were simultaneously adsorbed together with CO₂ during the sorption step. It is interesting to note that desorption of CO₂ took place between 400 °C and 500 °C which confirms that a regeneration temperature of 500 °C will guarantee that almost all CO₂ has been released during the desorption step.

4. Conclusions

In this work the performance of a hybrid system adsorbent–catalyst has been studied in terms of CO conversion and CO₂ capture capacity. The hybrid system proposed consisted of the combination of a high temperature Fe–Cr WGS catalyst and a K-doped

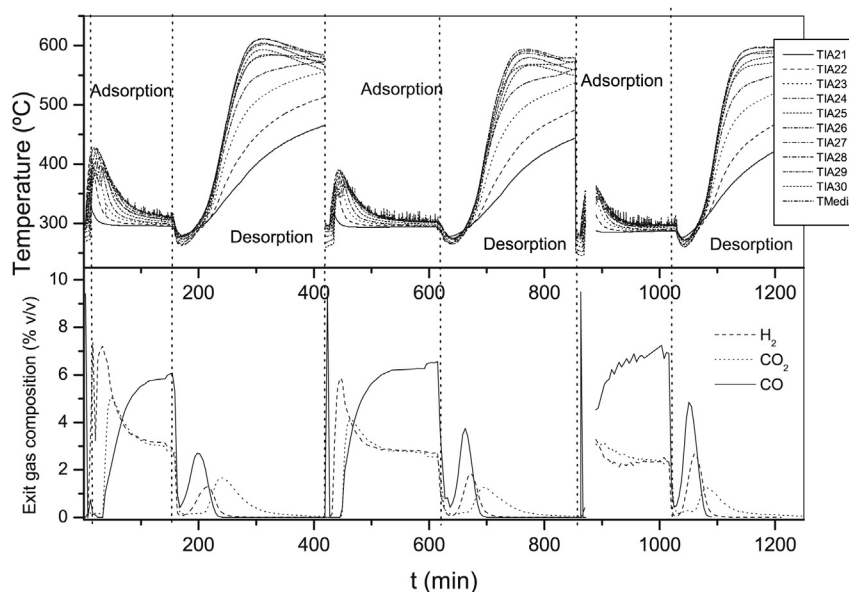


Fig. 9. Cyclic performance of the hybrid adsorbent–catalyst system at bench scale. Feed gas: 10%CO/N₂, $P = 15$ bar, 50% steam.

hydrotalcite based sorbent selected in previous works. From the results obtained during this work the following conclusions can be drawn:

The sorbent is catalytically active towards the WGS for the range of temperatures of interest (300–400 °C) and this catalytic activity increased with increasing temperature. However, cyclic performance of the sorbent alone (adsorption–regeneration cycles), showed a rapid decrease in the catalytic activity and this effect was more pronounced at high temperatures.

As expected, the sorbent used in this work provided higher CO₂ capture capacities at low temperatures and under cyclic operation (adsorption–regeneration) only a loss of 20% in capacity was observed after the first adsorption cycle independently of the temperature.

The hybrid system adsorbent–catalyst provides clear advantages over the catalyst and the sorbent alone. In our experiments we found that besides providing the necessary catalytic activity to the system the presence of the catalyst gives stability to the hybrid system in terms of stable final CO conversion.

Although low temperatures favored the sorption capacity of the sorbent considered in this work, the tests performed at bench scale have confirmed that due to the catalytic activity of the sorbent, higher temperatures, in the range of 350 °C–400 °C seemed to improve the performance of the hybrid adsorbent–catalyst system reducing the amount of catalyst needed but at the expense of reducing the CO₂ capture capacity of the sorbent. A compromise is needed between the volume ratio $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}$ and temperature.

Acknowledgements

This research is financed by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the CAPHIGAS project ENE2009-08002 and by the European Community through the FECUNDUS project RFCS-CT-2010-00009. Authors sincerely acknowledge the funding received.

References

- [1] E.R. Van Selow, P.D. Cobden, A. Wright, R.W. Van den Brink, D. Jansen, Improved sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process, *Energy Procedia* 4 (2011) 1090–1095.
- [2] Z. Yong, E. Rodrigues, Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 1865–1876.
- [3] Y. Ding, E. Alpay, High temperature recovery of CO₂ from flue gases using hydrotalcite adsorbent, *Trans. IChemE* 79B (2001) 45–51.
- [4] K.B. Lee, M.G. Beaver, H.S. Caram, S. Sircar, Reversible chemisorption of carbon dioxide: simultaneous production of fuel-cell grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas, *Adsorption* 13 (2007) 385–397.
- [5] R.J. Allam, R. Chiang, J.R. Hufton, P. Middleton, E.L. Weist, V. White, Development of the sorption enhanced water gas shift process, in: D.C. Thomas, S.M. Benson (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, vol. 1 Elsevier Ltd, New York, 2005, pp. 227–256.
- [6] J.R. Hufton, S. Mayorga, S. Sircar, Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production, *Separations* 45 (2) (1999) 248–256.
- [7] A. Iwan, A. Lapkin, Development of CO₂ adsorbents and reagents for sorption-enhanced methane steam reforming, in: *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005*, Istanbul, Turkey, 13–15 July 2005.
- [8] E.L. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 137–147.
- [9] A.D. Ebner, S.P. Reynolds, J. Ritter, Understanding the adsorption and desorption behavior of CO₂ on a K-promoted hydrotalcite-like compound (HTLc) through nonequilibrium dynamic isotherms, *Ind. Eng. Chem.* 45 (2006) 6387–6392.
- [10] S. Walspurger, L. Boels, P.D. Cobden, G.D. Elzinga, W.G. Haije, R.W. van den Brink, The crucial role of the K⁺-aluminium oxide interaction in K⁺-promoted alumina- and hydrotalcite-based materials for CO₂ sorption at high temperatures, *ChemSusChem* 1 (2008) 643–650.
- [11] S.P. Reynolds, A.D. Ebner, J.A. Ritter, Carbon dioxide capture from flue gas by pressure swing adsorption at high temperature using a K-promoted HTLc: effects of mass transfer on the process performance, *Environ. Prog.* 25 (4) (2006) 334–342.
- [12] K.B. Lee, A. Verdooren, H.S. Caram, S. Sircar, Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate promoted hydrotalcite, *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2007) 30–39.
- [13] E. Xue, M. Okeeffe, J.R.H. Ross, Water gas shift conversion using a feed with low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur, *Catal. Today* 30 (1996) 107–118.
- [14] J.M. Sanchez, M. Maroño, D. Cillero, L. Montenegro, E. Ruiz, Laboratory – and bench scale studies of a sweet water-gas-shift catalyst for H₂ and CO₂ production in pre-combustion CO₂ capture, *Fuel* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fue.2012.02.060>.
- [15] M. Maroño, J.M. Sanchez, E. Ruiz, Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr water gas shift catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 37–45.
- [16] J.M. Sánchez, E. Ruiz, J. Otero, Selective removal of hydrogen sulfide from gaseous streams using a Zinc-based sorbent, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2977–2989.
- [17] F. Peña, P. Casero, J. Trujillo, in: *Proceedings of the 5th International Freiberg Conference on IGCC & Xtl*, Leipzig, 21–24 May 2012. Technologies, Book of Abstract page 62.

- [18] M. Maroño, Y. Torreira, L. Montenegro, J.M. Sánchez, Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes, *Fuel* 116 (2014) 861–870.
- [19] S.C. Lee, B.Y. Choi, C.K. Ryu, Y.S. Ahn, T.J. Lee, J.C. Kim, The effect of water on the activation and the CO₂ capture capacities of alkali metal-based sorbents, *Korean J. Chem. Eng.* 23 (3) (2006) 374–379.
- [20] M.K. Ram Reddy, Z.P. Xu, G.Q. Lu, J.C. Diniz de Costa, Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2630–2635.
- [21] M. Maroño, Y. Torreira, L. Gutierrez, Influence of steam partial pressures in the CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 14 (2013) 183–192.

PUBLICACIÓN IV

YARIMA TORREIRO, MARTA MAROÑO, JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ. STUDY OF SOUR WATER GAS SHIFT USING HYDROTALCITE BASED SORBENTS. FUEL (2017), 187: 58-67.





Full Length Article

Study of sour water gas shift using hydrotalcite based sorbents



Yarima Torreiro*, Marta Maroño, José María Sánchez

CIEMAT, Combustion and Gasification Division, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2016

Received in revised form 28 July 2016

Accepted 9 September 2016

Keywords:

Bi-functional catalyst/sorbent materials

Sour SEWGS reaction

CO₂ capture

Upgrading of biomass gasification syngas

ABSTRACT

One of the most promising alternatives to the use of liquid amines and pressure swing adsorption (PSA) for H₂ production and CO₂ capture in pre-combustion processes is the so called sorption-enhanced water gas shift reaction concept (SEWGS). This study presents the performance in SEWGS of two sorbents, a K-promoted hydrotalcite with Mg/Al ratio = 2, which based on our previous work was selected as the most promising CO₂ capture sorbent tested under sweet water gas shift (WGS) operating conditions, and a bi-functional material prepared by impregnation of the K-promoted hydrotalcite with Co and Mo in order to enhance the catalytic properties of the material.

Short term sour CO₂ capture tests and WGS tests at similar operating conditions (T = 300–350 °C; P = 15 bar) were carried out in order to study the effect of the presence of H₂S in the feed gas stream in the CO₂ capture capacity and catalytic activity of both sorbent materials as well as to compare their performance in developed tests. Finally, the feasibility of using the bifunctional material for sour SEWGS processes was also studied.

Impregnation with Co-Mo did not adversely affect the adsorption capacity of the K-promoted hydrotalcite and enhanced catalytic activity, allowing total CO conversion even after adsorption capacity had been reached.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biomass gasification processes produce a synthesis gas that can be used as a source of hydrogen by means of the water-gas-shift reaction. The water gas shift (WGS) process is industrially performed using two adiabatic converters, one of them at high temperature followed by a second WGS reactor usually run at significantly lower temperature to overcome equilibrium limitations.

The application of sorption-enhanced water gas shift reaction (SEWGS) to syngas streams for simultaneous H₂ production with CO₂ capture combines two processes in one single unit, which provides the opportunity to reduce the energy penalty associated to the cooling between reactors required in the conventional process. Firstly, the conversion of the CO present in the syngas into CO₂ and H₂ by means of a high temperature WGS catalyst is carried out and secondly, the capture of the produced CO₂ by a high capacity CO₂ sorbent. By combining both processes and according to the Le Chatelier principle, the continuous removal of CO₂ from the reaction medium by the sorbent enhances the conversion of CO to CO₂ and H₂, allowing an increase in process efficiency.

Integrating in situ removal of CO₂ with the water gas shift reaction of biomass-derived syngas has been demonstrated to largely simplify the process and cut down the production cost, enhancing the H₂ yield and reducing the CO level in the produced gas at levels below 0.2 mol% [1]. As biomass is usually claimed to be a carbon neutral fuel, CO₂ capture from biomass syngas would produce a net decrease in emissions.

For the application of SEWGS technology to gasification processes, it needs to be taken into consideration that, depending on the feedstock, significant amounts of H₂S might be present in the syngas, with values that can be ranging from a few hundred ppm to a few vol%. In the case of biomass the amount of expected H₂S in the producer gas ranges between 400 and 600 ppm [2]. Syngas containing more than 4 ppm of hydrogen sulphide (H₂S) is commonly referred to as "sour" [3]. Therefore, the availability of materials able to operate (i.e. to maintain the catalytic and/or adsorptive functions) under sour conditions is necessary in order to guarantee the advantages of SEWGS processes in presence of hydrogen sulphide.

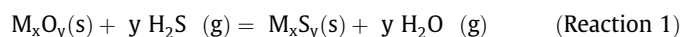
Regarding the catalytic function, some of the earliest heterogeneous catalysts used industrially in the high temperature step of the WGS reaction are Fe-based. However, the activity of Fe-based catalysts is affected by the presence of sulphur compounds [4]. Although some authors claim that small concentrations of H₂S

* Corresponding author.

E-mail address: yarima.torreiro@ciemat.es (Y. Torreiro).

(<50 ppm) have only a minor effect on the activity of this type of catalysts, higher concentration (>250 ppm) have been reported to be extremely deleterious, causing a loss of approximately half of the original catalyst activity [5].

Conversely, for sour applications, the catalysts usually require the presence of sulphur in the gas stream to become catalytically active and to remain in its active phase. The metal oxide in the sour shift catalyst reacts with sulphur and forms metal sulphides (see Reaction (1)), which constitute the active state of the catalyst [6].



One of the families of catalysts widely used for sour WGS applications is Mo-based. The addition of iron group metals to Mo catalysts has been reported to improve Mo catalyst activity by having a synergistic effect on water gas shift reaction [7–9]. In this line, CoMo catalysts supported on Al_2O_3 and Mg-Al oxides have been reported as sulphur-tolerant catalyst for WGS reaction, where the presence of Mg-Al oxides increased the shift activity of CoMo catalysts at high temperature as well as their stability [8,10–12]. In literature it is also possible to find some references to the successful use of CoMo based catalysts under H_2S contents from 1 ppm to 2000 ppm for their application to SEWGS processes [13].

Regarding the CO_2 capture function, suitable sorbents for their application to SEWGS processes are required to have high CO_2 capture capacity and selectivity towards CO_2 at temperatures in the range of 300–500 °C, adequate sorption-desorption kinetics (easy regenerable), mechanical strength and low cost [14]. Only a few types of materials are reported in literature to be able to meet the above mentioned pre-requisites and among them, hydrotalcites have demonstrated to be suitable to be used in processes such as the SEWGS process [14,15].

The suitability of K-doped hydrotalcites for different sorption-enhanced processes has been demonstrated under sweet syngas operating conditions for sorption-enhanced steam reforming processes [16–18] or SEWGS processes [19–22]. However, only a few works can be found in literature for processes carried out under sour operating conditions. One of the most recent works has reported a good performance of hydrotalcite based sorbents for their application to SEWGS processes with H_2S content in the gas of up to 2000 ppm [23]. Even though those materials had shown complete CO conversion before CO_2 breakthrough (prior to CO_2 saturation of the sorbent) under SEWGS conditions, (which makes the presence of catalysts pointless), the aim of creating bi-functional materials is to optimize both functions, converting CO into CO_2 and H_2 , and simultaneously capturing CO_2 under sour conditions improving the performance showed by the sorbent (e.g. by increasing the purity of the hydrogen obtained or the cyclic steady-state volumetric CO_2 capacity and with that, cycle times). Almost pure H_2 is expected to be produced during the sorption step, and a $CO_2 + H_2S$ stream is meant to be obtained during the regeneration step.

In this work a bi-functional material suitable for sour SEWGS processes applicable to gasification technologies is presented. The new material consists of a K-promoted hydrotalcite impregnated with a CoMo catalyst. Different series of experimental tests have been performed to investigate the catalytic activity, CO_2 capture capacity and synergies between both functions in the material developed. First, the effect of the presence of H_2S in the CO_2 capture capacity and catalytic activity of the sorbent alone (K-promoted hydrotalcite) towards the WGS reaction was studied in order to determine its suitability for the development of a bi-functional material. Then, the performance of the developed bifunctional material comprising the K-promoted hydrotalcite impregnated with CoMo catalytic active phase was studied and compared with the behaviour of the sorbent alone in CO_2 capture

and WGS tests under sour conditions in order to determine the feasibility of its use in SEWGS processes.

2. Experimental section

2.1. Test rig

An automatic and computerised laboratory rig was used for the reactions studied in this work. This system consists of a HASTELLOY tubular reactor of OD 9.2 mm and 300 mm long housed in a one single zone SS304 oven which is able to heat the reactor up to 700 °C. Maximum operating gas flow rate is 4.5 NL/min and maximum operating pressure is 20 bar. Desired gas mixture is produced synthetically using mass flow controllers (Hi-Tech). Deionised water is fed by a piston pump (Gibson 307) and vaporised before entering the reactor.

Fig. 1 shows a diagram of the testing rig. A more detailed description of the reaction system can be found elsewhere [24].

Feed and exit gas stream composition was measured by gas chromatography using a CP4900 Varian gas microchromatograph equipped with two columns, a Porapak HP-PLOT Q and a Molecular Sieve HP-PLOT MoleSieve and with two thermal conductivity detectors.

2.2. Materials

A potassium carbonate doped hydrotalcite based material was used in these experiments. This sorbent was selected in our previous work [25] among different types of materials as the most appropriate, due to its high CO_2 capture capacity and regenerability, to be used under conditions of WGS processes (temperatures in the range of 300–500 °C and presence of steam). It was supplied by SASOL in pellets of 5 × 5 mm. Mg/Al ratio in K-promoted hydrotalcite is 2 and it is impregnated with 20 wt% K_2CO_3 .

Based on the thermogravimetric results obtained for K-promoted hydrotalcite in our previous work [25] this material was prepared by calcination at 600 °C in static air for 4 h to guarantee that all CO_2 was released from the structure and then kept in a dryer overnight.

A bi-functional material was prepared by simultaneous impregnation of the K-promoted hydrotalcite (pulverized in advance) according to the incipient wetness impregnation method with the CoMo catalytic active phase. First, Mo was impregnated using an aqueous solution of molybdenum nitrate. After this, cobalt was added using an aqueous solution of cobalt nitrate. Final metal content in samples is 2.59 wt% of Co and 5.02 wt% of Mo. After impregnation, the samples were calcined for 3 h at 400 °C. It was supplied by ITQ (CSIC) in powder form.

2.3. Characterisation of materials

Total sulphur was determined using a LECO CS-244 analyser (by LECO Instruments SL). The sample was combusted in oxygen, which converted the sulphur to SO_2 , and total sulphur was then determined by infrared absorption.

2.4. Experimental procedure

Two different types of studies were undertaken: CO_2 capture tests and WGS/SEWGS reaction tests. For those tests performed with the hydrotalcite alone 10 g of sorbent was used. For those experiments performed with the bifunctional material 5 g was used in each test (differences in the amount of materials employed are related to the bi-functional material provided). All materials tested in this work (sorbent and bi-functional material) were pre-

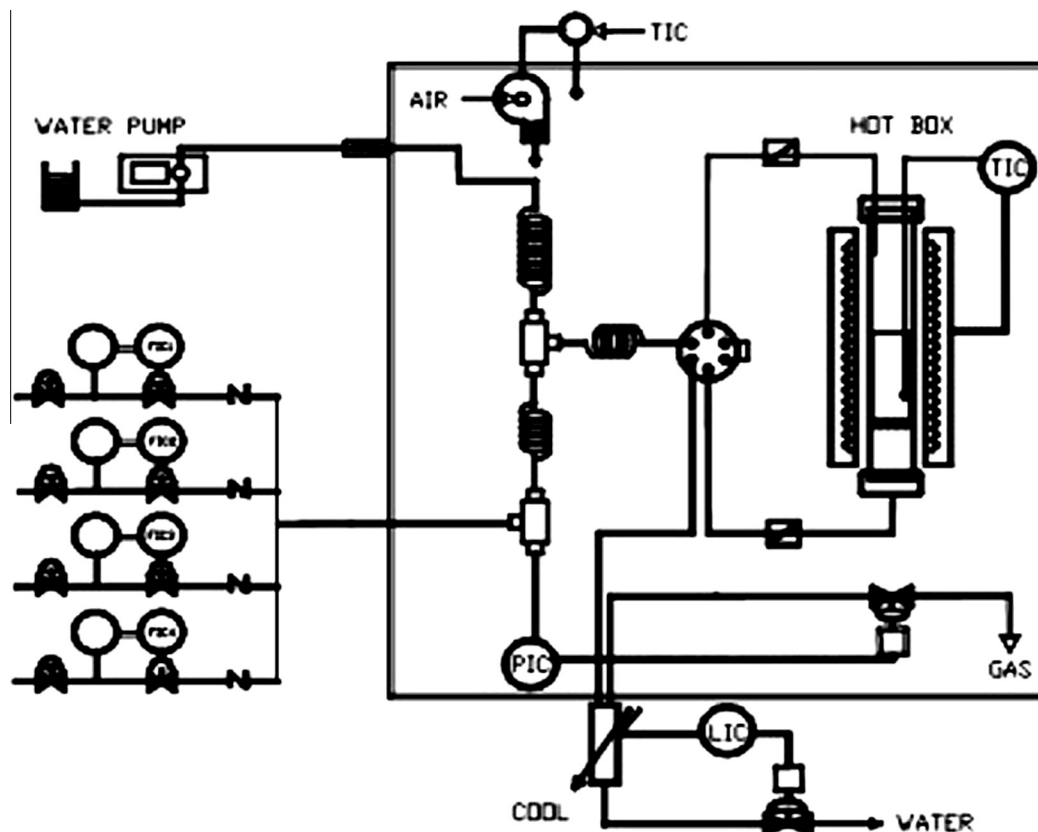


Fig. 1. Diagram of the reaction system employed in this work.

viously heated in N_2 stream at 500 °C for four hours before performing the catalytic/adsorptive tests in order to remove any species which may be adsorbed in the solid. The bi-functional material was pre-sulphided at $T = 300$ °C before each test in a 0.9% H_2S/N_2 stream until saturation (exit H_2S concentration equaled H_2S fed).

The CO_2 capture capacity and catalytic activity of both materials were determined at temperatures in the range of 300–350 °C and 15 bar. Desorption tests were performed using N_2 or N_2 /steam gas mixtures (with the same steam contents as that used during the correspondent sorption step) at 500 °C and atmospheric pressure for two hours. Best operating conditions (temperature, pressure and steam contents in the feed gas) for optimizing the performance of sorbent and sorbent/catalyst system were chosen in accordance with our previous works [25–27]. CO_2 capture tests in the presence of H_2S were carried out using the same CO_2 concentration and space velocity than those undertaken under sweet conditions. Similarly, the same CO concentration and space velocity were fixed in WGS tests in sweet and sour conditions [27]. The amount of sulphur used in sour experiments was selected based on a typical syngas composition from biomass gasification [2].

2.4.1. CO_2 capture tests

The CO_2 capture capacity of both solids, sorbent and bi-functional material, under sour operating conditions was determined at laboratory scale. The following conditions were used: feed gas composition CO_2 (4%)/ N_2/H_2S (430 ppm), 35% of steam, temperature of 300 °C, 15 bar of pressure and $SV = 941$ h^{-1} . A total of 5 sorption and desorption tests were completed as explained in Section 2.4.

CO_2 capture capacity of the materials tested in this work (sorbent and bifunctional material) was calculated from the breakthrough curves which depict the exit CO_2 content versus time. The

amount of CO_2 captured per unit of time was calculated from the breakthrough curves as the difference between the moles in the feed gas and the number of moles of CO_2 in the exit gas stream at each time. The CO_2 capture capacity was calculated by integration of the number of moles of CO_2 captured until the exit gas contained 1% v/v CO_2 and expressed as mol/kg of sorbent.

A blank test was also conducted in absence of CO_2 (using a feed gas mixture of 0.9% H_2S/N_2 , $T = 300$ °C and $P = 15$ bar) in order to evaluate total H_2S capture capacity of sorbent.

2.4.2. WGS tests

The catalytic activity towards the WGS reaction and sorption capacity of both K-promoted hydrotalcite and bi-functional material were studied at 350 °C, $P = 15$ bar and $SV = 1655$ h^{-1} using a feed gas composition of CO (5%)/ N_2/H_2S (400 ppm), and both steam contents, 13% and 35%. A content of 13% steam corresponds to a steam/ CO ratio of 3, value used in WGS reaction studies to guarantee the absence of secondary non desired reactions (like C formation) [28]. A content of 35% steam represents the optimum value needed to optimize the CO_2 capture capacity of the sorbent, as determined in our previous work [26]. A total of 4 sorption-reaction/desorption tests were developed with each material.

In these experiments, stable CO conversion after the breakthrough of CO_2 in the materials studied was calculated according to Eq. (1) as follows:

$$X_{co} = ([CO]_i - [CO]_f) / [CO]_i \quad (1)$$

where

$[CO]_i$ and $[CO]_f$ = molar concentration of CO in the feed gas stream and exit gas stream, respectively.

As no CO_2 is added in the feed gas, the amount of CO_2 captured per unit of time was calculated from the breakthrough curves as the difference between the moles converted of CO and the number of moles of CO_2 in the exit gas stream at each time. The CO_2 capture capacity was calculated by integration of the number of moles of CO_2 captured until the exit gas contained 1% v/v CO_2 .

Hydrogen (H_2) capture capacity was calculated in a similar way.

3. Results and discussion

3.1. Sorbent

In order to investigate the stability and sulphur resistance of the sorbent considered in this work for the development of a bi-functional material for sour SEWGS processes, a series of tests was performed by adding H_2S to the sweet feed gas.

3.1.1. Effect of H_2S on the CO_2 capture capacity of the sorbent

Results obtained for sorption-desorption tests performed and previously described in Section 2.4.1 are presented in Fig. 2. Steam was added during some desorption cycles (cycles 2 and 4) in order to identify its influence on the performance of the sorbent.

As can be observed in Fig. 2, the sorbent captured carbon dioxide and hydrogen sulphide with 100% efficiency for 30 min before the absorbent reached saturation. A simultaneous breakthrough of CO_2 and H_2S took place during adsorption cycles, suggesting a common capture mechanism. A blank test performed in absence of CO_2 (using a feed gas mixture of 0.9% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$) supported this competitive adsorption. The total H_2S capture capacity of the sorbent obtained with the blank test provided values as high as 1.5 mol/kg. However, the values obtained for H_2S capture capacities in the presence of CO_2 (values calculated from breakthrough curves, data not shown) have proven to be significantly lower (0.011 mol/kg). Desorption cycles showed release of the adsorbed carbon dioxide, whereas release of hydrogen sulphide was not observed.

It can be also seen (Fig. 2) that some of the hydrogen sulphide was released over subsequent sorption cycles, given that exit H_2S concentration values exceeded content in the feed gas (430 ppmv). This was reinforced by elemental analysis of the spent sample after the last sorption cycle, which showed the presence of only

0.07 wt% of S, which is about 35 wt% of the total amount of sulphur captured during all cycles performed. This low amount of sulphur retained in the sorbent after the last sorption cycle is therefore ascribed to this continuous release of H_2S during the sorption steps.

The CO_2 capture capacity of the K-promoted hydrotalcite was calculated from the CO_2 breakthrough curves, presented in Fig. 3. Dotted lines represent the sorption cycles performed after regeneration in presence of steam.

Table 1 summarizes the results obtained for CO_2 capture capacity of the sorbent during the sorption-desorption cycles performed in presence of H_2S . Values of CO_2 capture capacity obtained with the bi-functional material under the same conditions are also included. The later will be discussed in Section 3.2.1.

As can be observed in Table 1, capture of hydrogen sulphide by the sorbent did not affect its uptake capacity for carbon dioxide at least in the amounts used in this study (max. 430 ppm) as demonstrated by the small differences found in the CO_2 capture capacity of the sorbent observed in the presence of sulphur (see Table 1). All those results confirmed that a competition for adsorption exists between CO_2 and H_2S , and at these conditions the former is favoured.

Regarding the influence of steam during the regeneration steps, Fig. 3 and Table 1 showed that for CO_2 the effect is clearly positive, increasing the CO_2 capture capacity of the sorbent in the following cycle. As confirmed by other authors [29] and also observed in our previous works [25,26], this may be associated to the fact that water would re-establish hydroxyl concentration on the surface of the material, which plays an important role during CO_2 capture due to carbonates formation following this type of regeneration. However in the case of H_2S , no release of sulphur was detected during the steps of desorption at 500 °C in presence of steam.

From Table 1, it can be concluded that the presence of 430 ppm H_2S in the feed gas does not have a significant influence on the CO_2 sorption behaviour of the K-promoted hydrotalcite over the number of cycles conducted, in line with the favoured CO_2 absorption discussed above. These results are in accordance with different authors who have previously reported that K-promoted hydrotalcites having a wide range of Mg content displayed a reversible co-adsorption of CO_2 and H_2S [21,23]. Those authors remarked that concentrations of H_2S up to 200 ppm at 30 bar and 2000 ppm of

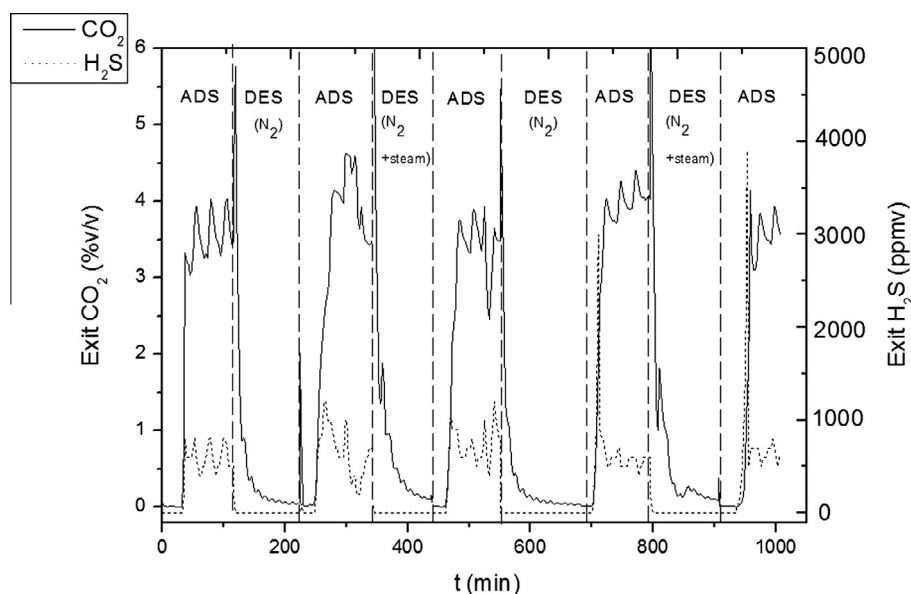


Fig. 2. Hydrotalcite sour CO_2 capture: 4% $\text{CO}_2/\text{N}_2/430$ ppmv H_2S , 35% steam, 300 °C, 15 bar, $\text{SV} = 941 \text{ h}^{-1}$. Regenerations 2 and 4 carried out with N_2 + steam.

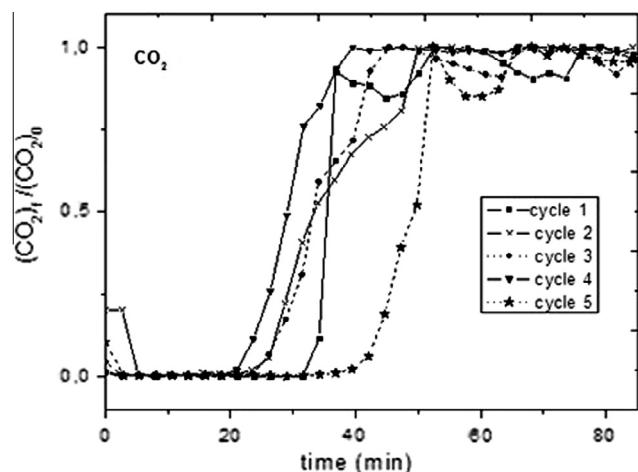


Fig. 3. Breakthrough curves of CO₂ capture for hydrotalcite sorbent under sour operating conditions: 4% CO₂/N₂/430 ppm H₂S, 35% steam, 300 °C, 15 bar.

Table 1

Effect of the presence of H₂S on the CO₂ capture capacity of the sorbent. CO₂ capture capacity (mol/kg) in CO₂ capture tests under the same sour operating conditions for bi-functional material and sorbent. Operating conditions: T = 300 °C, P = 15 bar, 35% steam, 4% CO₂/N₂ and 430 ppm H₂S (sour case), SV = 941 h⁻¹.

Cycle no.	CO ₂ capture capacity (mol/kg)		
	Sorbent		Bi-functional material
	Sweet gas	Sour gas	
1	0.83	0.86	0.58
2	0.66 ^a	0.69 ^a	0.43 ^a
3	0.80	0.73	0.41
4	0.68 ^a	0.65 ^a	0.36 ^a
5	0.80	0.79	0.36

^a Followed by regeneration with N₂ + steam.

H₂S at 5 bar does not seem to change the CO₂ sorption capacity of the sorbent materials studied. In our case the performance under 430 ppm H₂S at 15 bar confirmed the previous results presented by those authors.

3.1.2. Effect of H₂S on the catalytic activity of the sorbent towards the WGS reaction

As previously mentioned, the type of sorbent used in this study had been evaluated in our previous work in a sorbent-catalyst hybrid system where it showed catalytic activity towards the WGS reaction in the 300–500 °C temperature range [27]. This stable catalytic activity towards the WGS reaction depends on operating temperature and decreases with cycles.

In order to investigate whether this behaviour is maintained under sour conditions, the effect of H₂S on the catalytic activity of the sorbent was performed over cyclic testing, adding H₂S in the feed gas (5% CO/N₂).

The experiments were conducted at 15 bar and 350 °C using 35% and 13% of steam. Fig. 4 shows the results obtained in terms of stable CO conversion after CO₂ breakthrough since, as expected, CO conversion pre CO₂ breakthrough under sour conditions was 100% due to the SEWGS concept. Previous results on CO stable conversion after CO₂ breakthrough reached when sweet gas was used have been added for comparison. Note that in this last case a higher excess of steam had been used in all cycles (50% v/v) in order to guarantee a high steam partial pressure during the capture process and to minimise the occurrence of secondary non-desired reaction that could occur if the WGS process is carried out in deficiency of steam [27,30].

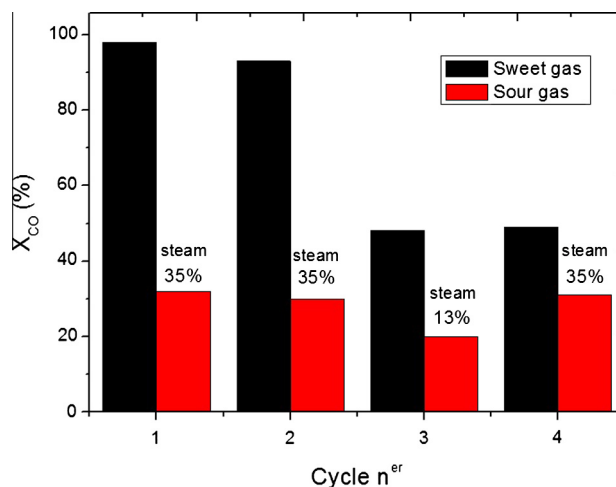


Fig. 4. Effect of the presence of H₂S in the feed gas on WGS catalytic activity of hydrotalcite material. Sour gas: 5%CO/N₂, 350 °C, 15 bar, 35–13% steam, 400 ppm of H₂S. Sweet gas 50% steam. SV = 1655 h⁻¹.

Once determined that the presence of 430 ppm of H₂S in the feed gas does not have a significant influence on the CO₂ sorption behaviour of the K-promoted hydrotalcite over the number of cycles conducted and conditions employed, the main aim during sour WGS tests was to investigate if the CO conversion until the CO₂ breakthrough on the sorbent was 100%. In order to have a real reference of CO₂ capture values under sour conditions the amount of water employed during sour WGS tests was reduced to the percentage employed during sour CO₂ capture tests (35% v/v). Those values were considered just as a reference as values of SV, feed gas composition and temperature employed during those tests were slightly different and cannot be strictly compared. With a view to investigate how the variation on the water content with respect to the sweet WGS tests could modify both the capture capacity and final CO conversion a content of 13% steam (which as previously mentioned in Section 2.4.2 corresponds to a steam/CO ratio of 3, value used in WGS reaction studies to guarantee the absence of secondary non desired reactions) was also studied during sour WGS tests (3rd sorption-reaction cycle).

As shown in Fig. 4, the presence of H₂S in the feed gas caused a significant reduction of the catalytic activity of the sorbent towards the WGS reaction. The catalytic activity of the sorbent under sour conditions was lower than the values obtained under sweet gas operating conditions for all the cycles. Although these differences in catalytic activity can be partly due to the higher excess of steam present in the sweet gas experiments, it is interesting to note that CO conversion values under sour conditions remained almost constant around 30% over all the sorption-desorption cycles carried out. During the 3rd sour shift cycle there was a reduction in the CO conversion compared to the rest of the cycles. This can be ascribed to the lower amount of steam employed (13% v/v, R = 3). However, on increasing excess steam again to 35% v/v on the fourth cycle the catalytic activity was partially recovered.

Potassium has been widely reported to enhance the activity of water gas shift reaction catalysts by increasing their basicity through the formation of K⁺-HOCO_{ads} [8,9]. One plausible explanation for the lower CO conversion values obtained under sour conditions would be that sulphur might have partially blocked those active centres (K). Besides that, a decrease in the CO₂ capture capacity values was observed in these experiments. Table 2 shows the values obtained. The sharp reduction of capture capacity when steam in the feed gas was considerably decreased from 35% to 13% (third sour shift cycle) can support that hypothesis. As soon as

Table 2

Comparison of CO₂ capture capacities of K-promoted hydrotalcite in SEWGS tests at 350 °C, 15 bar and under sweet (5%CO/N₂, 50% v/v steam) and sour (5%CO/N₂, 400 ppm H₂S, 35% v/v steam) operating conditions. SV = 1655 h⁻¹.

Cycle no.	CO ₂ capture capacity (mol/kg)	
	Sour SEWGS tests	Sweet SEWGS tests
1	0.50	0.82
2	0.40	0.62
3	0.26 ^a	0.62
4	0.42	0.59

^a Cycle using 13% steam.

steam excess is added to the feed gas, the CO₂ capture capacity of the sorbent is recovered (4th cycle).

Based on the results obtained it can be concluded that, although stable CO conversion obtained under sour WGS reaction operating conditions is lower than that obtained under sweet condition, the behaviour of the material is very stable. Since mainly the pre breakthrough CO conversion is relevant for SEWGS operation and values in this point were 100% under sour conditions, the K-promoted hydrotalcite studied in this work can be considered adequate to be used for the preparation of the bifunctional material.

3.2. Bi-functional material

The main goal of these experiments was to study a developed bi-functional material applicable to sour sorption-enhanced WGS reaction processes and compare its behaviour with that showed by the sorbent alone. In order to do so, two series of experiments were carried out: CO₂ capture tests and WGS tests in the presence of H₂S.

3.2.1. Performance of bi-functional material as a sorbent (CO₂ capture tests)

A first series of CO₂ capture cycles was performed using a feed gas stream of 4% CO₂, 35% steam, 430 ppm H₂S and T = 300 °C. Those values corresponded to those used when testing the sorbent alone (see Section 3.1.1) and were used for comparison.

Results obtained for sorption-desorption tests performed are presented in Fig. 5. The same way as in the case of the hydrotalcite alone, the effect of steam on the performance of the bifunctional material was investigated by carrying out alternative regeneration

steps with (desorption steps 2 and 4) and without steam (desorption steps 1 and 3).

It is interesting to note that the behaviour of the bifunctional material was rather different to that of the hydrotalcite alone under the same sour operating conditions. The first difference is that breakthrough curves are not as sharp as in the case of the hydrotalcite alone (compare Figs. 2 and 5) suggesting a slower saturation process. The second difference is that a significant release of H₂S took place during the first and second sorption cycles being much lower from the third to the fifth ones. Additionally, continuous release of H₂S took place when steam was added during the regeneration stage. As this did not occur when hydrotalcite alone was tested under the same operating conditions we assume that sulphur is being released from the catalytic active phase, i.e. from the sulphided CoMo catalyst, which is the active form of this type of sour shift catalysts. The experimental procedure used to activate the catalyst might also have played a role in the mechanisms involved in the interactions of hydrotalcite and catalytic active phase with H₂S. The use of CoMo-based sour WGS catalysts requires a sulphidation step in order to obtain the catalytically active phase. In the literature this is reported to be usually carried out in a hydrogen atmosphere [8–10] in order to obtain molybdenum sulphide followed by a removal of residual H₂S with N₂. In our case the bifunctional material was firstly activated by sulphidation using a stream of H₂S/N₂, as described in the experimental section of this paper.

Dimensionless breakthrough curves obtained for CO₂ are showed in Fig. 6. The dotted lines represent the sorption cycles performed after regeneration with N₂ + steam.

The capture capacity was calculated from the CO₂ breakthrough curves. The estimated CO₂ capture capacity for each sorption cycle and its comparison with the values obtained with sorbent under similar conditions is provided in Table 1.

As shown in Table 1, values of CO₂ capture capacity of bi-functional material in this series are lower than those obtained for the sorbent alone when tested under similar operating conditions. The average decrease in CO₂ capture capacity over cycles is also higher for the bi-functional material.

In contrast to K-promoted hydrotalcite, H₂S was also released from the bifunctional material when the regeneration steps were carried out in presence of steam. In order to avoid this effect, regeneration after the first sorption cycle was carried out without using steam. However, during the 2nd sorption cycle H₂S exit values clearly exceeded those of the feed stream. The excess of water

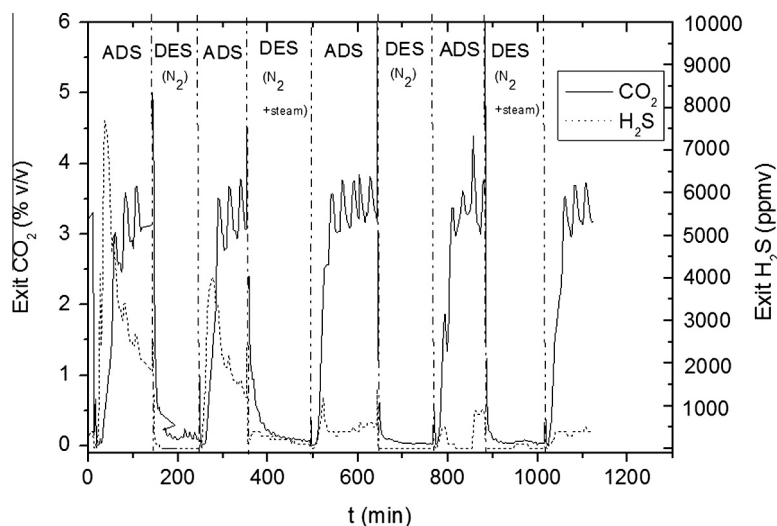


Fig. 5. CO₂ capture test with bi-functional material: 4% CO₂, 35% steam, 430 ppm H₂S, T = 300 °C, P = 15 bar, SV = 941 h⁻¹. Regenerations 2 and 4 carried out with N₂ + steam.

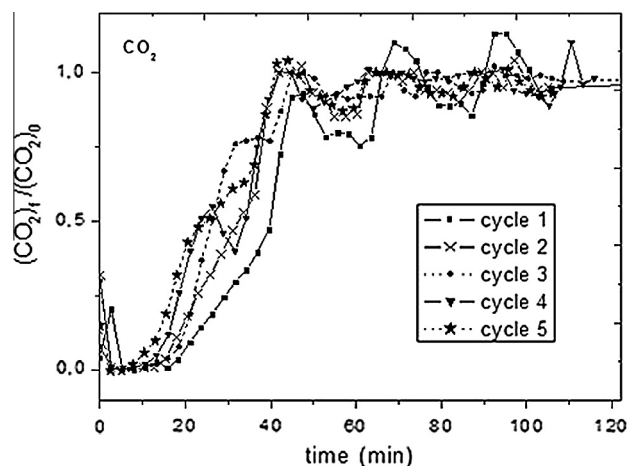


Fig. 6. CO₂ capture tests with bi-functional material. 4% CO₂, 430 ppm H₂S, 35% steam, T = 300 °C, P = 15 bar. Breakthrough curves obtained for CO₂.

(35% v/v) employed during this test in order to favour CO₂ capture can be a plausible explanation of the constant H₂S release during the sorption cycles and regenerations carried out with steam (2 and 4). Steam regeneration of Mo-based sorbents used for syngas desulfurization, i.e. release of sulphur as H₂S from molybdenum sulphide to restore the active desulfurization agent, molybdenum oxide, is reported to be feasible [31]. This could account here for the release of sulphur observed.

It is also interesting to note that, contrary to what occurred for the hydrotalcite alone, in the case of the bifunctional material CO₂ capture capacity did not increase after steam regeneration (see Table 1). This could be due to competition between CO₂ and sulphur for the available steam. Part of it would be spent on re-oxidizing the CoMo-sulphide resulting in a release of H₂S which was probably more weakly adsorbed in the material due to the sulphidation procedure used in this work. Therefore less steam would be available for releasing CO₂ and restoring the hydrotalcite structure. This would also explain the reduction in CO₂ capture capacity over consecutive adsorption cycles.

3.2.2. Performance of bi-functional material as a catalyst (WGS tests)

In order to investigate the catalytic activity towards the WGS of the new bi-functional material prepared in this work and its applicability to sour SEWGS processes a series of short term tests were performed under sour WGS operating conditions. CO conversion, CO₂ and H₂ capture capacity as well as H₂ selectivity (defined as the amount of pure H₂ liberated respect to the H₂ produced during the SEWGS process) of this new material were compared to those obtained by the sorbent alone in order to compare both materials. CO, CO₂ and H₂S exit gas concentrations have been plotted in Fig. 7. Solid lines that represent CO and H₂S that are being fed during the shift processes have been added as a reference. For all cycles simultaneous breakthrough of CO and CO₂ take place.

Continuous release of hydrogen sulphide took place during the shift cycles, but it did not affect the activity of the catalyst, over the four cycles carried out. In case of developing a much higher number of cycles this fact will have a detrimental effect on the long term activity of the catalyst. No more cycles were developed because the objective of this work was to carry out screening tests to choose the better material to employ in sour SEWGS processes. In order to do so, the cycles developed were the minimum necessary to stabilize the behaviour of both materials and, in that way, draw some conclusions.

Fig. 8 shows the first shift cycle performed in order to see the material behaviour clearly.

As can be observed in Fig. 8, from the beginning to around minute 25 CO and H₂S in the feed were measured. During the first track (from approximately minute 20 to minute 40) of the shift run all CO was converted to CO₂ and until saturation of the sorbent all the CO₂ produced was captured by the sorbent. Following the breakthrough of CO₂, H₂ and CO₂ concentrations approach the values expected by the reaction stoichiometry. CO conversion values between 92% and 100% resulted from all the sorption-reaction cycles with the bi-functional material. Regeneration tests were conducted without steam in order to maintain the catalytic activity of the material.

As previously mentioned, a constant H₂S release was observed during the sour shift cycles most likely due to the fact that steam is able to turn back the catalyst from its sulphided state into the metal oxide. Consequently, H₂S exit values observed were much higher than values of H₂S fed. These exit values decreased over the cycles as H₂S is released from the bi-functional material. Despite the detrimental effect on regeneration efficiency of the sorbent, regeneration tests were conducted without steam in order to minimise additional release of sulphur responsible for its desulphidation, as had been observed during the sour capture runs conducted on the bi-functional material (Section 3.2.1).

The estimated CO₂ capture capacity as well as the values of CO conversion after the breakthrough are presented in Table 3. As can be observed, CO₂ capture capacity values for the bi-functional material during the sour WGS runs are close to the values showed by the sorbent in the sour shift tests, while, as expected, the addition of the catalytic active phase to the sorbent gives the bi-functional material much higher shift activity as compared to the sorbent alone under similar conditions after the sorbent reaches its capacity which made material developed as an interesting catalyst for sour WGS processes.

Regarding to SEWGS processes, where only the pre breakthrough WGS activity is relevant, both materials presented a CO conversion of 100%. As the focus of this work is on determining the feasibility of using the bifunctional material during those processes, the H₂ selectivity ratio and the H₂ capture capacities obtained were calculated. Results are presented in Figs. 9 and 10.

As can be observed in Fig. 9, the ratio between the H₂ liberated with regard to the H₂ produced during the SEWGS reaction, i.e., before the breakthrough of the materials, is higher in all cycles performed with the bifunctional material, which means that it presented a higher adsorption selectivity respect to CO₂. Those results were confirmed by calculating H₂ capture capacities of both materials (Fig. 10).

H₂ capture capacities are higher in all cycles performed with the sorbent (Fig. 10). Those values confirmed a higher CO₂ adsorption selectivity for the bifunctional material, which means that it allows a purer current of H₂ to be obtained in SEWGS tests as well as the a purer CO₂ current during the regeneration step.

Finally, the performance of the process studied in this work is compared to the most relevant works reported in literature for sour SEWGS processes carried out with K-promoted hydrotalcites or sour WGS processes with CoMo catalysts unsupported or supported on Al or Mg-Al oxides. Table 4 presents a summary of this comparison in terms of the major indicative parameters.

It is important to highlight that some of the CoMo catalysts reported in Table 4 were previously sulphided but no sulphur was added during the tests. Some authors claim that only above 500 °C the feedstock should be containing sufficient sulphur to maintain a viable activity of the catalyst [8].

In the experiments presented in this work, a K-promoted hydrotalcite with a Mg/Al ratio = 2 and a bi-functional material based on the K-promoted hydrotalcite impregnated with a CoMo catalyst

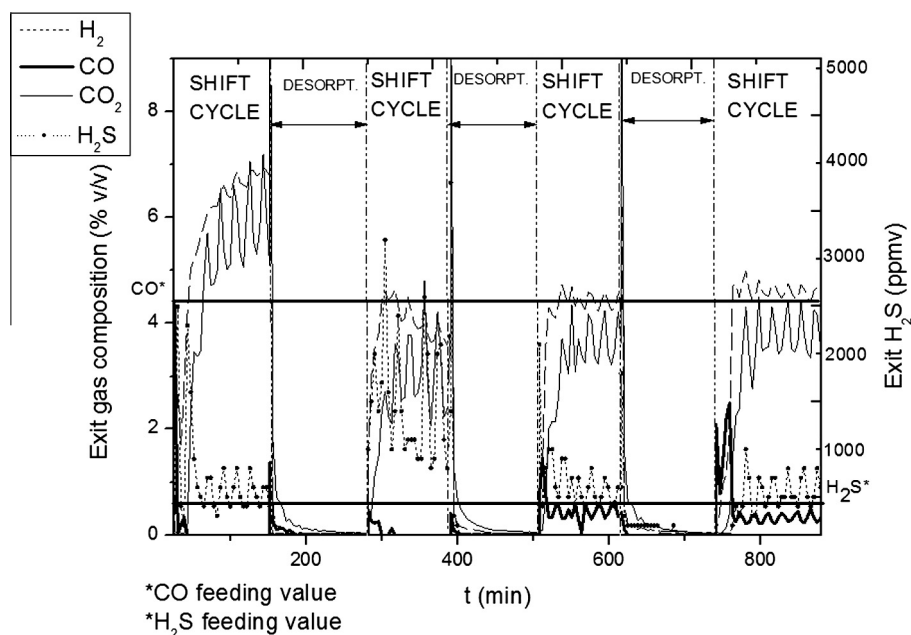


Fig. 7. WGS test with bi-functional material. Feed gas composition: 5% CO/N₂, 35% steam, 400 ppm H₂S, 350 °C and 15 bar. SV = 1655 h⁻¹.

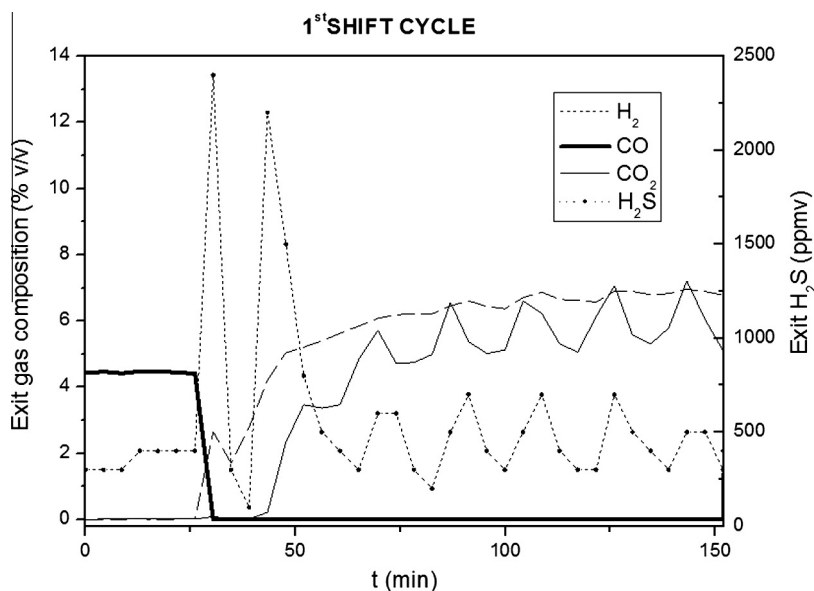


Fig. 8. WGS test with bi-functional material. First shift cycle.

Table 3

Comparison of CO₂ capture capacities (mol/kg) and stable CO conversion (%) for bi-functional material and sorbent in WGS processes under sour conditions at T = 350 °C, P = 15 bar, 35% steam, 5%CO/N₂, 400 ppm of H₂S and SV = 1655 h⁻¹.

Cycle no.	CO ₂ capture capacity (mol/kg)		Stable CO conversion after breakthrough (%)	
	Bifunctional material	Sorbent	Bifunctional material	Sorbent
1	0.51	0.50	100	32
2	0.16	0.40	90	30
3 ^a	0.25	0.26	92	20
4	0.44	0.42	95	31

^a 13% steam.

were employed in sour SEWGS processes at T = 350 °C, P = 15 bar and 400 ppm of H₂S. CO conversion values obtained before the CO₂ breakthrough were 100% for both materials, being close to

100% after the breakthrough for the bi-functional material and close to 30% in the case of the sorbent. Regarding to CO₂ capture capacity, it was really close for both materials (values around

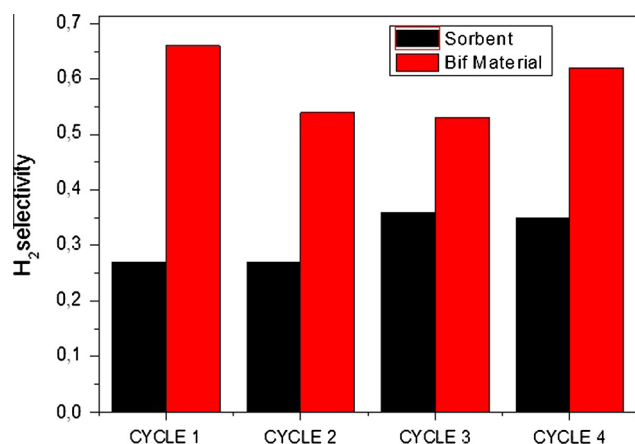


Fig. 9. WGS tests with bi-functional material and the K-promoted hydrotalcite. Values of H₂ selectivity (exit H₂/H₂ produced during the reaction).

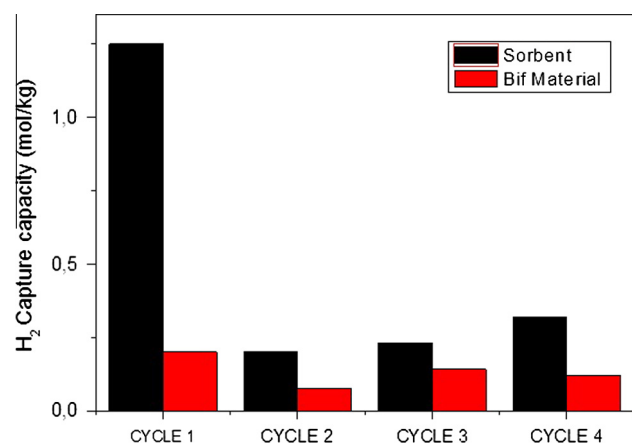


Fig. 10. WGS tests with bi-functional material and the K-promoted hydrotalcite. H₂ capture capacities obtained.

0.20–0.50 mol/kg). Those results agree with other studies carried out with hydrotalcite based sorbents under similar conditions [22,23].

Regarding to the catalytic function of the bi-functional material in sour WGS processes, it is important to highlight that CO conversion values as well as the stability of the bi-functional material are higher than those reached with CoMo catalysts unsupported or supported on aluminium oxides reported in literature [8,9,13].

Table 4

Performance comparison of the most relevant and recent studies of hydrotalcites and CoMo catalysts under sour water gas shift conditions.

Material used	Conditions employed	CO conversion	Reference
Hydrotalcite K-MG30	200 ppm H ₂ S T = 400 °C P = 30 bar	Full CO conversion prior to CO ₂ saturation of the sorbent. 44% after sorbent saturation	Van Dijk et al. [22,23]
CoMo catalyst	2000 ppm H ₂ S T = up to 400 °C P = 5 bar	~50% at T = 350 °C ~65% at T = 380 °C	Van Dijk et al. [13]
CoMo catalyst supported on γAl ₂ O ₃	Previously sulphided but no H ₂ S fed T = 400 °C P = Not shown	~25–55% Depending on K loading	Park et al. [9]
CoMo catalyst supported on MgO-Al ₂ O ₃	Previously sulphided but no H ₂ S fed T = 250–500 °C P = 20 bar	~95% at T = 350 °C ~100% at T = 400 °C 4 wt% of K	Wang et al. [8]
CoMo catalyst supported on hydrotalcite calcined at 400 °C	400 ppm H ₂ S T = 350 °C P = 15 bar	90–100% CO ₂ capture capacity 0.20–0.50 mol/kg sorbent	This work

In several works, K₂CO₃-promoted hydrotalcite-based adsorbents have been found as the most promising CO₂ adsorbent materials for SEWGS applications [20,32–35].

However, the presence of H₂S within application of SEWGS technology in gasification processes could seriously affect the CO₂ sorption behaviour of the sorbent employed, which would make necessary an upstream syngas desulphurization, which will involve an additional energy penalty [22].

Results obtained suggested that K-promoted hydrotalcite employed is capable of co-capture CO₂ and H₂S practically maintaining its CO₂ capture capacity and to completely convert the CO in the feed gas before CO₂ absorption breakthrough under sour SEWGS conditions in contents of H₂S up to 400 ppm, 350 °C, 15 bar and in the presence of steam. These results reinforce the suitability of this sorbent for the process studied and potentially for pilot or industrial scale.

The bi-functional material developed, based on the studied K-promoted hydrotalcite impregnated with a CoMo catalytic active phase, showed values of CO₂ capture capacity and CO conversion until CO₂ breakthrough very close to those obtained in similar studies carried out with the K-promoted hydrotalcite. Besides this material presented a higher CO₂ adsorption selectivity than the sorbent under the sour SEWGS conditions previously mentioned (contents of H₂S up to 400 ppm, 350 °C, 15 bar and presence of steam). This means that it allowed a purer current of H₂ to be obtained before CO₂ breakthrough, as well as a purer CO₂ current after the regeneration step, improving the absorption process. However, there are still some challenges to tackle in order to achieve a simultaneous decarbonization and desulphurization of sour syngas originated from biomass gasification, obtaining in this way a H₂ rich product and a CO₂/H₂S stream.

4. Conclusions

The performance of two hydrotalcite based sorbents, (a K-promoted hydrotalcite with Mg/Al ratio = 2 and a bi-functional material based on the K-promoted hydrotalcite impregnated with a CoMo catalytic active phase), was experimentally investigated for sour sorption-enhanced water gas shift processes (SEWGS).

Firstly, the influence of H₂S in CO₂ capture tests and WGS tests for potassium-promoted hydrotalcite was evaluated. From those tests some conclusions can be drawn:

- Values up to 430 ppm of H₂S on the feed gas do not have a significant detrimental effect on the CO₂ sorption behaviour of K-promoted hydrotalcite in the short term.

- Competitive adsorption between CO₂ and H₂S seemed to be taking place, being CO₂ preferably absorbed.
- Catalytic activity of sorbent after breakthrough under sour conditions is considerably lower than the one observed in tests under sweet conditions. Sulphur might block partially the active centres (K) or react with them, reducing the catalytic activity.
- Before the breakthrough the catalytic activity of the sorbent under sour conditions was 100% in all cycles performed.

Since mainly the prebreakthrough CO conversion is relevant in SEWGS processes values obtained with the sorbent as well as the CO₂ capture capacities obtained and sorbent capture stability under sour conditions made it suitable to be used for the preparation of a bi-functional material.

The bi-functional material was prepared by impregnation of the potassium-promoted hydrotalcite with CoMo catalytic active phase. CO₂ capture and WGS tests under sour conditions were carried out in order to compare its performance with that showed by the sorbent and determine the feasibility of its use in SEWGS processes.

According to the experimental results obtained, the CO₂ capture capacity and CO conversion values until CO₂ breakthrough obtained with the bi-functional material under sour SEWGS processes are very close to those obtained in similar studies carried out with the K-promoted hydrotalcite (values between 0.20–0.50 mol/kg and 100% of pre breakthrough CO conversion). However, the bifunctional material presented a higher CO₂ adsorption selectivity, which means that it allowed the obtaining of a purer current of H₂ before the CO₂ breakthrough as well as a purer CO₂ current after the regeneration step. All those results make this material as an interesting option to be used during sour SEWGS processes.

Referring to sour WGS processes (i.e. catalytic activity after the CO₂ breakthrough) the bi-functional material showed an improved performance respect the K-promoted hydrotalcite reaching stable continuous CO conversion values between 90 and 100% versus ≈30% showed by the sorbent, which makes it an interesting catalyst for sour WGS processes.

Nevertheless, H₂S exit values higher than H₂S fed were obtained during the tests. Those values are associated to the sulphidation procedure followed and the amount of water used, which may play a significant role in these processes. Some challenges in the use of the bi-functional material developed involve avoiding those high values of exit H₂S observed.

Acknowledgements

Authors wish to thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for their financial support through the INNPACTO BIOH₂ project (IPT-2012-0365-120000) and the CAC-BON project (OCICARBON/PROY/1).

References

- [1] He L, Yang J, Chen D. Hydrogen from biomass: advances in thermochemical processes. *Renewable Hydrogen Technologies: production, purification, storage, applications and safety*. Elsevier; 2013.
- [2] Higman C, van der Burgt M. *Gasification*. 2nd ed. Elsevier: Gulf Professional Publishing; 2008.
- [3] Society of Petroleum Engineers. "Petrowiki", 2016; 2015 <http://petrowiki.org/Sour_gas>.
- [4] Mendes D, Mendes A, Madeira LM, Iulianelli A, Sousa JM, Basile A. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review. *J Chem Eng* 2010;5:111–37.
- [5] Hla SS, Duffy GJ, Morpeth LD, Cousins A, Roberts DG, Edwards JH. Investigation of the effect of H₂S on the performance of an iron/chromium-based high-temperature water-gas shift catalyst using simulated coal-derived syngas. *Catal Commun* 2009;10:967–70.
- [6] van Dijk HAJ. Tail gas treatment of sour SEWGS CO₂ product. ECN-E-12-025; 2012.
- [7] Kharaji AG, Shariati A. Performance of CoMo/Al₂O₃ nano catalyst for CAMERE process in a batch reactor. *Chem Biochem Eng Q* 2013;27(3):275–8.
- [8] Wang H, Lian Y, Zhang Q, Li Q, Fang W, Yang Y. MgO–Al₂O₃ mixed oxides supported CoMo based catalysts for high temperature water gas shift reaction. *Catal Lett* 2008;126:100–5.
- [9] Park JN, Kim JH, Lee H. A study on the sulfur resistant catalysts for water gas shift reaction. IV. Modification of CoMo/γAl₂O₃ catalyst. *Bull Korean Chem Soc* 2000;21(12).
- [10] Lian Y, Wang H, Fang W, Yang Y. Water gas shift activity of Co–Mo/MgO–Al₂O₃ catalysts presulfided with ammonium sulfide. *J Nat Gas Chem* 2010;19:61–6.
- [11] Ratnasamy P, Sivasanker S. Structural chemistry of Co–Mo alumina catalysts. *Catal Rev Sci Eng* 1980;22(3):401–29.
- [12] Lian Y, Wang H, Zheng Q, Fang W, Yang Y. Effect of Mg/Al atom ratio of support on catalytic performance of Co–Mo/MgO–Al₂O₃ catalyst for water gas shift reaction. *J Nat Gas Chem* 2009;18:161–6.
- [13] van Dijk HAJ, Walspurger S, Cobden PD, Jansen D, van den Brink RW, de Vos FG. Performance of water gas shift catalysts under sorption enhanced water gas shift conditions. *Energy Proc* 2009;1:639–46.
- [14] Yong Z, Rodrigues E. Hydrotalcite-like compounds as sorbents for carbon dioxide. *Energy Convers Manage* 2002;43:1865–76.
- [15] Ding Y, Alpay E. Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chem Eng Sci* 2000;55:3461–74.
- [16] Reijers HJ, Valster-Schiermeier SEA, Cobden PD, van den Brink RW. Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. *Eng Chem Res* 2006;45(8):2522–30.
- [17] Ding Y, Alpay E. Adsorption-enhanced steam–methane reforming. *Chem Eng Sci* 2000;55:3929–40.
- [18] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy* 2008;33:554–70.
- [19] van Selow ER, Cobden PD, Verbraeken PA, Hufton JR, van den Brink RW. Carbon capture by sorption-enhanced water–gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(9):4184–93.
- [20] Allam RJ, Chiang R, Hufton JR, Middleto P, Weist EL, White V. Development of the sorption enhanced water gas shift process. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations, vol. 1. Elsevier; 2008.
- [21] van Dijk HAJ, Walspurger S, Cobden PD, van den Brink RW, de Vos FG. Testing of hydrotalcite-based sorbents for CO₂ and H₂S capture for use in sorption enhanced water gas shift. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5:505–11.
- [22] van Selow ER, Cobden PD, van Dijk HAJ, Walspurger S, Verbraeken PA, Jansen D. Testing of hydrotalcite-based sorbents for CO₂ and H₂S capture for use in sorption enhanced water gas shift. *Energy Proc* 2013;37:180–9.
- [23] van Dijk E, Walspurger S, Cobden P, van den Brink R. Qualification of the ALKASORB sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process. *Energy Proc* 2011;4:1110–7.
- [24] Sánchez JM, Ruiz E, Otero J. Selective removal of hydrogen sulfide from gaseous streams using a Zinc-based sorbent. *Chem Eng Sci* 2005;60:2977–89.
- [25] Maroño M, Torreira Y, Montenegro L, Sánchez JM. Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes. *Fuel* 2014;116:861–70.
- [26] Maroño M, Torreira Y, Gutierrez L. Influence of steam partial pressures in the CO₂ capture capacity of K-doped hydrotalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes. *Int J Greenhouse Gas Control* 2013;14:183–92.
- [27] Maroño M, Torreira Y, Cillero D, Sánchez JM. Experimental studies of CO₂ capture by a hybrid catalyst/adsorbent system applicable to IGCC processes. *Appl Therm Eng* 2015;74:28–35.
- [28] Xue E, Okeeffe M, Ross JRH. Water gas shift conversion using a feed with low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. *Catal Today* 1996;30:107–18.
- [29] Lee SC, Choi BY, Ryu CK, Ahn YS, Lee TJ, Kim JC. The effect of water on the activation and the CO₂ capture capacities of alkali metal-based sorbents. *Korean J Chem Eng* 2006;23(3):374–9.
- [30] Maroño M, Barreiro MM, Torreira Y, Sánchez JM. Performance of a hybrid system sorbent-catalyst-membrane for CO₂ capture and H₂ production under pre-combustion operating conditions. *Catal Today* 2014;236:77–85.
- [31] Alonso L, Palacios JM, García E, Moliner R. Characterization of Mn and Cu oxides as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization. *Fuel Process Technol* 2000;62:31–44.
- [32] Manzolini G, Macchi E, Binotti M, Gazzani M. Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part A: thermodynamic performances. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5(2):200–13.
- [33] Halabi M, De Croon M, Van der Schaaf J, Cobden PD, Schouten JC. High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(5):4516–25.
- [34] Jang H, Lee KB, Cara HS, Sircar S. High purity hydrogen production through sorption enhanced water gas shift reaction using K₂CO₃ promoted hydrotalcite. *Chem Eng Sci* 2012;73:431–8.
- [35] van Selow ER, Cobden PD, Van den Wright AD, Brink RW, Jansen D. Improved sorbent for the sorption-enhanced water gas shift process. *Energy Proc* 2011;4:1090–5.



ANEXO II: ESTUDIOS DE MEJORA DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS MEDIANTE LA IMPREGNACIÓN CON AGENTES PROMOTORES



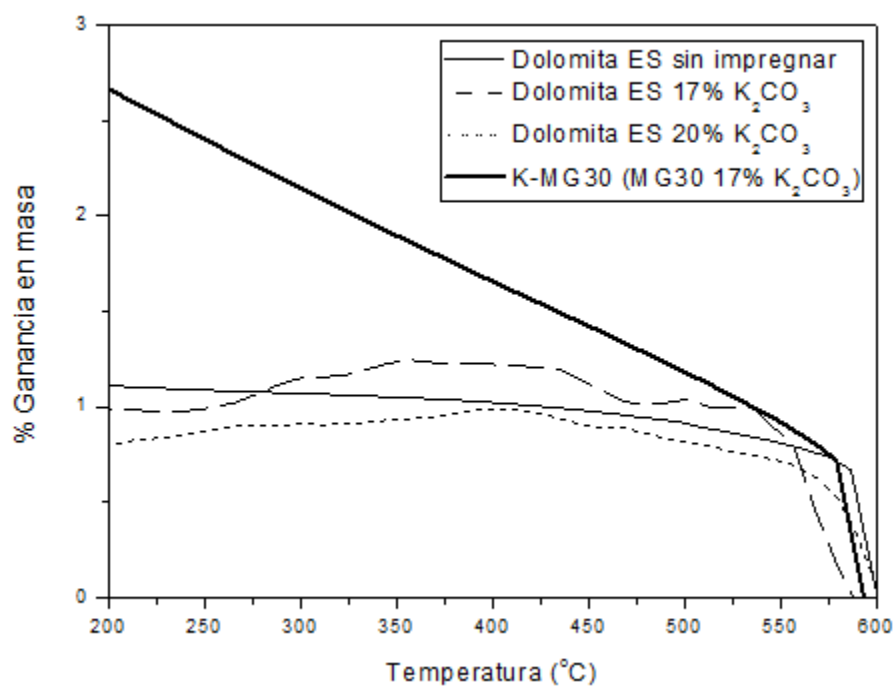


Figura 10. Incremento de masa en presencia de CO_2 (15% CO_2/N_2) de la dolomita ES sin impregnar e impregnada con un 17% y un 20% en peso de K_2CO_3 y de la hidrotalcita K-MG30 (impregnada con un 17% en peso de K_2CO_3) calcinadas a 600°C .

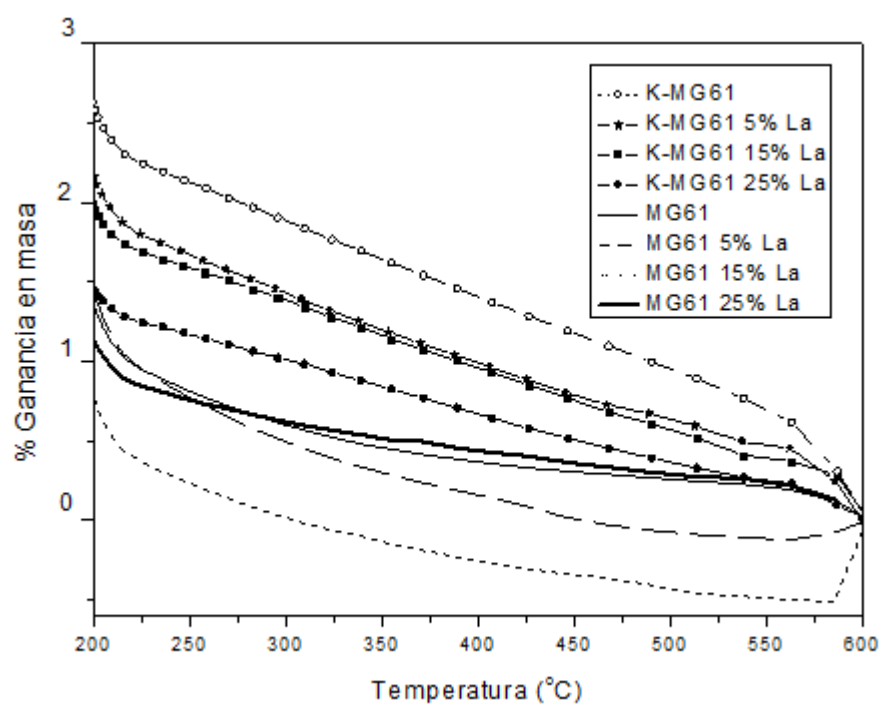
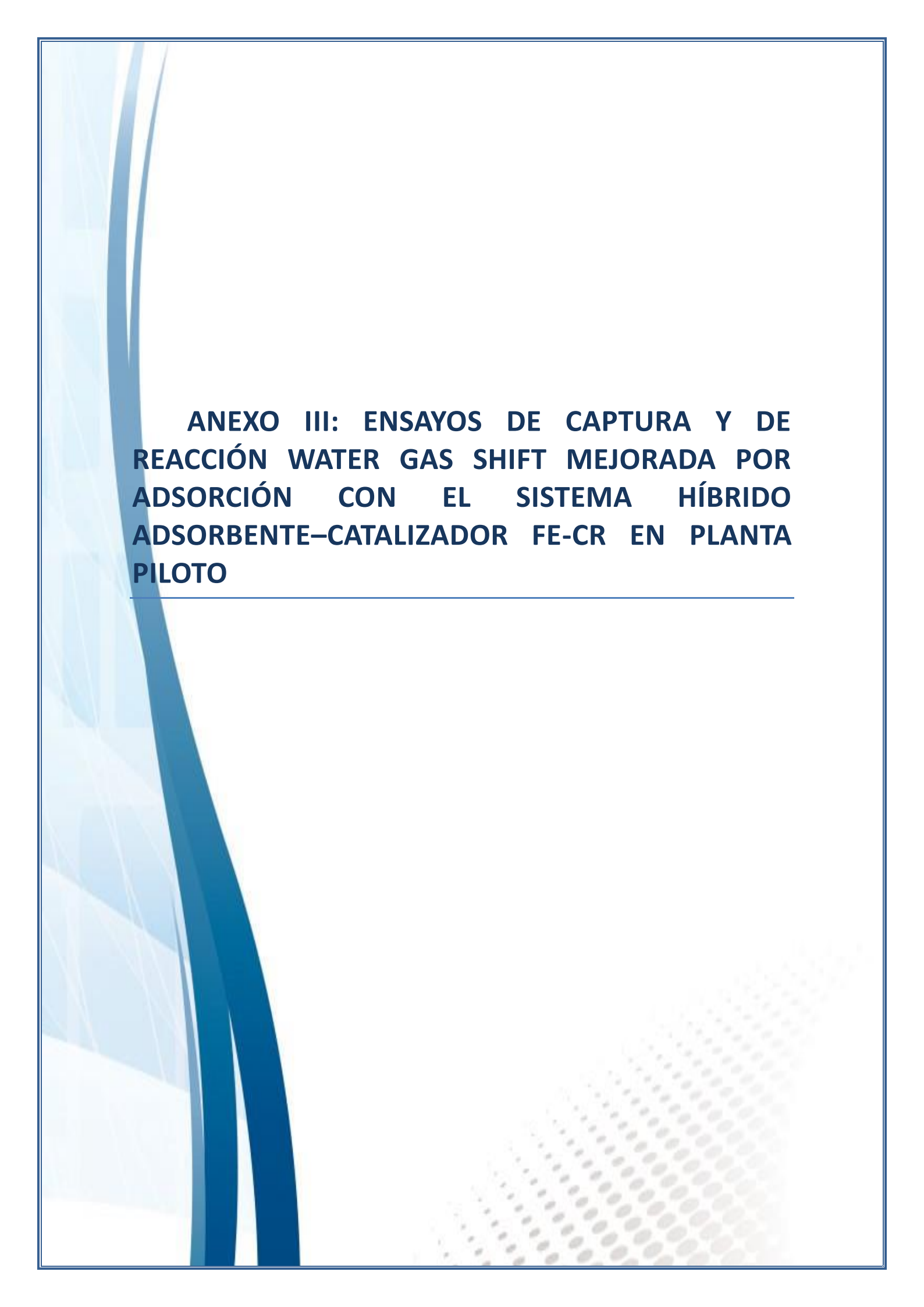


Figura 11. Incremento en masa debido a la captura de CO_2 (15% CO_2/N_2) de las muestras de hidrotalcita MG61 y K-MG61 calcinadas a 600°C impregnadas con un 5-15-25% en peso de lantano.





ANEXO III: ENSAYOS DE CAPTURA Y DE REACCIÓN WATER GAS SHIFT MEJORADA POR ADSORCIÓN CON EL SISTEMA HÍBRIDO ADSORBENTE–CATALIZADOR FE-CR EN PLANTA PILOTO



Con el fin de verificar a escala piloto tanto el comportamiento observado en el sistema híbrido previamente empleado a escala laboratorio como el del adsorbente solo en términos de capacidad de captura de CO_2 se realizaron una serie de ensayos en la planta piloto de tratamiento de gases a alta temperatura y presión disponible en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT.

Se realizaron dos series de experimentos. En primer lugar y con objeto de estudiar el sistema híbrido presentado en la Publicación III del presente documento, se llevaron a cabo ensayos de reacción WGS y captura simultánea de CO_2 . En la Figura 12 se muestra la totalidad de las curvas de ruptura y perfiles de temperatura obtenidos a lo largo de los 9 ciclos de adsorción-reacción/desorción desarrollados empleando $T=300^\circ\text{C}$, $P=15$ bar, 50% v/v de agua, gas de alimentación 10% CO/N_2 y $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$ (cantidad total de adsorbente empleada de 2000 g).

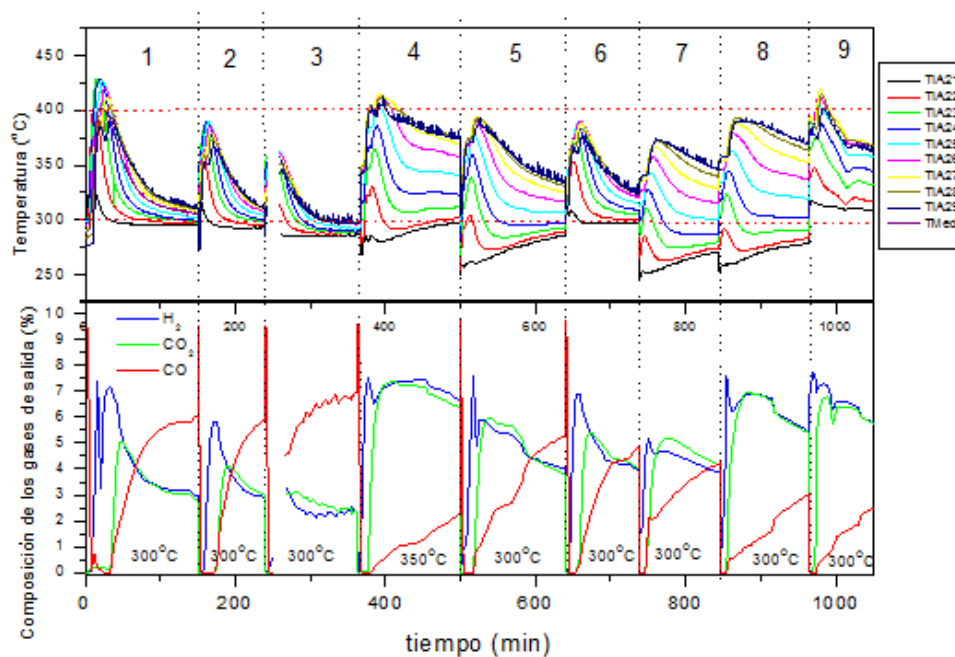


Figura 12. Resultados de los ensayos de SEWGS en planta piloto empleando el sistema híbrido adsorbente-catalizador. Condiciones de los ensayos: $T=300^\circ\text{C}$ - 400°C , $P=15$ bar, 50% v/v de agua, gas de alimentación 10% CO/N_2 , $V_{\text{ads}}/V_{\text{cat}}=10$.

A diferencia de los ensayos realizados en el reactor de microactividad en condiciones similares y empleando la misma temperatura ($T=300^\circ\text{C}$) en este caso sí tuvo lugar la ruptura simultánea del CO y el CO_2 en el material adsorbente a lo largo de todos los ciclos desarrollados. Esto se debe básicamente a un incremento en la temperatura del sistema dado el empleo de condiciones adiabáticas durante el ensayo y a la exotermicidad de la reacción,

favoreciéndose así la cinética de la misma. Observando el perfil de temperaturas obtenido (Figura 12) se verificó que los resultados obtenidos coinciden con aquellos obtenidos en el laboratorio donde en condiciones isotermas a $T=350^{\circ}\text{C}$ y empleando sólo el material adsorbente se obtenía la ruptura simultánea de CO y CO_2 , convirtiéndose completamente el CO antes de la ruptura del CO_2 en dicho material. Además los valores de conversión final estable de CO obtenidos oscilan entre un 30% y un 80% en función de la temperatura alcanzada en la planta en cada caso. Estos valores corroboran asimismo los resultados obtenidos en el reactor de microactividad ya que las conversiones alcanzadas a temperaturas próximas a 300°C y 350°C se corresponden aproximadamente con la suma de las presentadas por cada uno de los componentes del sistema híbrido por separado a la temperatura correspondiente (Tabla 1, Publicación III).

En la Tabla 7 se indican los valores de capacidad de captura de CO_2 del material adsorbente obtenidos en condiciones de reacción WGS dulce:

Tabla 7. Valores de capacidad de captura de CO_2 obtenidos en condiciones de reacción WGS dulce con el material K-MG61 calcinado a 600°C empleado en el sistema híbrido.

	T referencia ($^{\circ}\text{C}$) (T máx real $^{\circ}\text{C}$)	Capacidad de captura (mol CO_2/ kg adsorbente)
CICLO 1	300 (311)	1,20
CICLO 2	300 (313)	0,84
CICLO 3	300 (299)	-
CICLO 4	350 (375)	0,60
CICLO 5	300 (334)	0,64
CICLO 6	300 (327)	0,68
CICLO 7	300 (346)	0,58
CICLO 8	300 (372)	0,61
CICLO 9	300 (379)	0,59

Tal y como se observa en la Tabla 7 el material adsorbente proporcionó una capacidad de captura estable en torno a 0,60 mol de CO₂/kg adsorbente después de nueve ciclos de adsorción-reacción/desorción. De nuevo los resultados obtenidos son coherentes con aquellos obtenidos en el laboratorio previamente (Tabla 1, Publicación III).

En segundo lugar, se llevaron a cabo cuatro ciclos más de adsorción/desorción empleando únicamente una corriente de gas con CO₂ (4% CO₂/N₂) para analizar de forma independiente la capacidad de captura del adsorbente. La Tabla 8 recoge los valores de capacidad de captura de CO₂ calculados.

Tabla 8. Valores de capacidad de captura de CO₂ del adsorbente seleccionado. Condiciones del ensayo:

T=300°C, P=15 bar, 35% v/v vapor, gas de alimentación 4% CO₂/N₂.

	Capacidad de captura (mol CO ₂ / kg adsorbente)
CICLO 1	0,58
CICLO 2	0,57
CICLO 3	0,45
CICLO 4	0,50

Como ambas series de ensayos han sido realizadas de forma consecutiva, en total se han llevado a cabo trece ciclos de adsorción/desorción donde el adsorbente proporcionó una capacidad de captura de CO₂ entre 0,60 y 0,80 mol de CO₂/kg adsorbente. Las diferencias en las capacidades de captura obtenidas están justificadas por el hecho de que tal y como se ha estudiado a lo largo de esta Tesis Doctoral estos valores son muy sensibles a la temperatura de operación, el contenido en vapor de agua y la presión parcial de CO₂. En el caso de los valores obtenidos en los cuatro últimos ciclos de adsorción/desorción y mostrados en la Tabla 8 los valores son ligeramente inferiores a los mostrados en la Tabla 7 probablemente debido a que la presión parcial de CO₂ era aproximadamente la mitad (4% CO₂ frente a un 10% CO).